



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>4</sup> : <b>C08L 95/00 // C08K 5/17</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 86/ 04916</b> (43) Date de publication internationale: 28 août 1986 (28.08.86)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR86/00041 (22) Date de dépôt international: 12 février 1986 (12.02.86) (31) Numéro de la demande prioritaire: 85/02212 (32) Date de priorité: 15 février 1985 (15.02.85) (33) Pays de priorité: FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF FRANCE [FR/FR]; Tour Elf, 2, place de la Coupole, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DEMANGEON, Francis [FR/FR]; La Guillère, F-69570 Dardilly (FR). LOPEZ, Emile [FR/FR]; Impasse Sainte Blandine, F-38200 Vienne (FR). (74) Représentant commun: SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE; Division Propriété Industrielle, Tour Elf, Cédex 45, F-92078 Paris La Défense (FR).		(81) Etats désignés: AT (brevet européen), AU, BE (brevet européen), BR, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK, GB (brevet européen), IT (brevet européen), JP, NL (brevet européen), NO, SE (brevet européen), US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: CATIONIC EMULSIONS OF BITUMINOUS BINDERS OF THE BITUMEN/POLYMER TYPE AND CATIONIC EMULSIFYING SYSTEM USABLE PARTICULARLY FOR OBTAINING SAID EMULSIONS (54) Titre: EMULSIONS CATIONIQUES DE LIANTS BITUMINEUX DU TYPE BITUME/POLYMER ET SYSTEME EMULSIFIANT CATIONIQUE UTILISABLE NOTAMMENT POUR L'OBTENTION DE CES EMULSIONS (57) Abstract <p>Cationic emulsions of bituminous binders of the bitumen/polymer type which are comprised of a dispersion of an organic phase consisting in the bitumen/polymer binder in an aqueous phase containing a cationic nitrogenous emulsifier and a mineral or organic acid, said acid being in an appropriate amount so that the pH of the aqueous phase is comprised between 3 and 9. The aqueous phase also contains a mixing agent consisting of at least one water-soluble sequestering salt of a polyfunctional nitrogenous carboxylic acid, particularly an amine or alkaline metal salt of mono- and di(hydroxy-2 ethyl) glycin acids, and optionally a water-soluble thickening agent. To obtain said emulsions which may be used inter alia for road applications, the emulsifying agent, the admixing agent and optionally the thickening agent may be used in the form of the premixture containing them and called cationic emulsifying system.</p> (57) Abrégé <p>Emulsions cationiques de liants bitumineux du type bitume/polymère, qui sont formées d'une dispersion d'une phase organique consistant en un liant bitume/polymère dans une phase aqueuse renfermant un émulsifiant azoté cationique et un acide minéral ou organique, cet acide étant en quantité appropriée pour que le pH de la phase aqueuse soit compris entre 3 et 9. La phase aqueuse renferme également un adjuvant consistant en au moins un sel séquestrant hydrosoluble d'un acide carboxylique azoté polyfonctionnel, notamment un sel de métal alcalin ou d'amine des acides mono- et di(hydroxy-2 éthyl) glycine, et éventuellement un agent épaississant hydrosoluble. Pour l'obtention de ces émulsions, que l'on peut utiliser entre autres pour des applications routières, l'émulsifiant, l'adjuvant et éventuellement l'épaississant peuvent être utilisés sous la forme d'un prémélange les contenant et dit système émulsifiant cationique.</p>		

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GA	Gabon	MR	Mauritanie
AU	Australie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BB	Barbade	HU	Hongrie	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	IT	Italie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	JP	Japon	RO	Roumanie
BR	Brésil	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CH	Suisse	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	TD	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Danemark	MG	Madagascar	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	ML	Mali		
FR	France				

EMULSIONS CATIONIQUES DE LIANTS BITUMINEUX DU TYPE  
BITUME/POLYMER ET SYSTEME EMULSIFIANT CATIONIQUE  
UTILISABLE NOTAMMENT POUR L'OBTENTION DE CES EMULSIONS

5 L'invention concerne des émulsions cationiques de liants bitumineux du type bitume/polymère et se rapporte également à un système émulsifiant cationique utilisable notamment pour l'obtention de ces émulsions.

La mise en émulsion cationique ou anionique des  
10 liants bitumineux est une technique bien connue. L'émulsion consiste en une dispersion de fins globules de bitume dans une phase aqueuse continue. L'émulsion est dite anionique ou bien cationique suivant que la charge électrique globale entourant le globule est négative ou bien positive ; en  
15 présence d'un courant électrique continu, les micelles de bitume d'une émulsion se déposent sur l'anode si l'émulsion est anionique ou sur la cathode si l'émulsion est cationique.

La mise en émulsion des liants bitumineux fait appel à des agents émulsifiants favorisant la dispersion des  
20 globules de liant dans la phase aqueuse par formation d'une carapace protectrice chargée qui évite leur agglomération.

Dans le cas des émulsions anioniques, l'agent émulsifiant est du type anionique et consiste notamment en un sel alcalin d'acide gras. Cet émulsifiant est en  
25 général mélangé au liant bitumineux en quantité allant de 0,05 à 2% en poids. Le liant renfermant l'agent émulsifiant est alors dispersé dans une phase aqueuse alcaline par passage dans un émulseur.

On obtient des émulsions cationiques en utilisant  
30 des agents émulsifiants cationiques, qui consistent généralement en composés organiques azotés tels que des amines grasses, des amidoamines grasses, des imidoazolines grasses, des composés d'ammonium mono et diquaternaires gras et des produits de réaction de l'un ou l'autre de  
35 tels produits avec l'oxyde d'éthylène ou de propylène. Le radical gras de ces composés émulsifiants peut posséder une structure chimique très diversifiée et les matières premières pour la préparation desdits composés

émulsifiants peuvent provenir de sources diverses telles que graisses animales, raffinats de pétrole, huiles végétales et résines liquides. L'agent émulsifiant cationique est généralement dispersé dans de l'eau à laquelle on ajoute de l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate formé est soluble. La solution homogène ainsi obtenue, dont le pH est généralement compris entre 1 et 5, est alors mise en contact avec le liant bitumineux dans un émulseur pour former l'émulsion.

Qu'elle soit anionique ou cationique, l'émulsion est considérée comme un moyen permettant d'abaisser la viscosité des liants bitumineux. L'émulsion restituée, après rupture, le liant bitumineux additionné de l'émulsifiant mis en oeuvre pour la fabrication de l'émulsion. La présence de cet émulsifiant dans le liant bitumineux est réputée exercer un effet favorable sur l'adhésivité du liant en présence de surface minérale, à condition d'être dans un intervalle étroit de pH compris entre 1 et 6.

Le plus gros débouché des émulsions bitumineuses réside principalement dans les opérations de construction ou d'entretien routier, et sous forme essentiellement d'émulsions cationiques. L'expérience dans ce domaine montre que les émulsions cationiques sont plus faciles à appliquer, et évitent les nombreux inconvénients des émulsions anioniques tels que possibilité de remise en émulsion en présence d'eau, de rupture non prévisible au stockage et d'une faible adhésivité du liant à la surface de l'agrégat.

Les émulsions bitumineuses cationiques sont principalement utilisées suivant deux types de techniques, à savoir l'enduisage et l'enrobage.

L'enduisage consiste à coller des couches de gravillons sur la surface de la chaussée à l'aide de l'émulsion bitumineuse, afin de régénérer la rugosité et imperméabiliser la surface. Cette technique contribue à créer une nouvelle couche de roulement.

En enrobage, l'émulsion bitumineuse permet la mise en oeuvre de couches d'épaisseur allant de 0,4 cm à plus de 20 cm, qui s'intègrent à tous les niveaux d'une structure routière.

5 Actuellement, en raison de la réduction générale des budgets d'entretien et de construction des chaussées, l'usage de l'émulsion de bitume est particulièrement limité à l'entretien de la surface des chaussées. Néanmoins, en raison des sollicitations mécaniques  
10 extrêmes auxquelles sont soumises les mosaïques des revêtements superficiels, les bitumes routiers de classes émulsionnables ne présentent pas les caractéristiques suffisantes leur permettant de supporter les contraintes tangentielles dues aux charges lourdes et aux trafics  
15 élevés.

Dans ces conditions, les liants bitumineux constitués uniquement de bitume sont de plus en plus remplacés par des liants bitumineux du type bitume/polymère. Ces liants bitume/polymère sont des  
20 produits obtenus à partir de bitumes additionnés de polymères et éventuellement modifiés par ces derniers en présence ou non d'un réactif comme le soufre ou d'un agent modificateur et/ou d'un adjuvant.

Des exemples de liants bitumineux du type  
25 bitume/polymère comprennent notamment :

- des bitumes modifiés par des polymères oléfiniques ou par des mélanges d'acides gras et d'alcools supérieurs [brevet français n° 76 27936 (publication N° 2 364 960) du 17-09-76] ;
- 30 - des bitumes modifiés comme précédemment et sur lesquels sont greffés des élastomères [brevet français N° 76 27937 (publication N° 2 364 961) du 17-09-76] ;
- des bitumes modifiés par le norbornène [brevet  
35 français N° 76 30316 (publication N° 2 367 102) du 08-10-76] ;
- des bitumes modifiés par des dihalogénopolybutadiènes servant de structure d'accueil à des copolymères

- séquencés et à des élastomères covulcanisables [brevet français N° 78 06160 (publication N° 2 418 812) du 03-03-78];
- 5 - des bitumes modifiés par des copolymères blocs styrène/butadiène ou styrène/isoprène [brevet français N° 76 39233 (publication N° 2 376 188) du 28-12-76];
- 10 - des bitumes modifiés par des copolymères blocs styrène/diène carboxylé [addition N° 78 31689 (publication N° 2 440 967) du 09-11-78 au brevet français N° 76 39233];
- 15 - des bitumes modifiés par des cires de polyéthylène [brevet français N° 77 29953 (publication N° 2 405 288) du 05-10-77];
- 20 - des bitumes modifiés par des polymères acryliques élastomères [brevet français N° 78 12135 (publication N° 2 424 301) du 25-04-78];
- 25 - des bitumes modifiés par des polymères du type alcool polyvinylique, polyamide, polyester, polyuréthane;
- 30 - des bitumes modifiés par des copolymères d'oléfines entre elles, notamment copolymères éthylène/propylène ou copolymères éthylène/propylène/diène, ou par des copolymères d'oléfines et de monomères vinyliques, notamment copolymères éthylène/acétate de vinyle, copolymères éthylène/ester acrylique, copolymères éthylène/chlorure de vinyle;
- 35 - des bitumes modifiés par des polymères spéciaux du type des polymères halogénés, et notamment polymères fluorés comme les poly-tétrafluoroéthylènes ou polymères fluorés et chlorés, ou du type des polymères silicones tels que les polysiloxanes;
- des compositions bitumineuses obtenues par mise en contact d'un bitume avec une solution mère contenant un polymère, notamment un copolymère bloc styrène/diène conjugué, et du soufre ou un polysulfure ou autre agent réactif, notamment monomère vinylique, ainsi qu'une coupe pétrolière

et/ou une huile de houille [brevets français N° 78 18534 (publication N° 2 429 241) du 21-06-78 et N° 82 10095 (publication N° 2 528 439) du 10-06-82 ; brevets français N° 79 10 987 (publication N° 2 455 623) du 2-05-79 et N° 82 16433 (publication N° 2 533 935) du 30-09-82 ] ;

- des bitumes modifiés par un mélange d'au moins deux des polymères cités plus haut, et
- des mélanges de tels bitumes modifiés comme indiqué plus haut.

Néanmoins, la mise en émulsion de ces différents bitumes modifiés par l'incorporation de polymères ne peut être effectuée telle quelle, car l'amélioration des propriétés des bitumes, augmente systématiquement la viscosité du milieu, ce qui empêche la fabrication des émulsions de liants modifiés par des polymères en faisant appel aux appareillages industriels conventionnels. Dans ces conditions, il est nécessaire d'utiliser un ou plusieurs solvants fluidifiants, dont le rôle principal est de réduire la viscosité du milieu et de l'amener dans une plage équivalente à celle de travail des bitumes de pénétration 80/100 et 180/220 entre 100°C et 150°C, soit 1 à 10 poises. Le ou les solvants choisis ont, entre autres, pour propriétés d'être partiellement volatils, tout en conservant des fractions lourdes à propriétés plastifiantes et compatibilisantes entre le polymère et le bitume.

La demanderesse a observé que la formulation d'émulsions à rupture rapide à partir de liants du type bitume/polymère fluidifiés ou fluxés par des huiles d'origine pétrolière ou issues de la distillation de la houille en présence d'émulsifiants cationiques conventionnels tels que ceux cités plus haut, conduisait à des émulsions dont la rupture est mauvaise et aléatoire. On a constaté par ailleurs que cette rupture se traduisait par une coagulation partielle des globules de bitume sans jamais aboutir dans les premières heures, voire même après plusieurs jours, à la coalescence totale des micelles de

l'émulsion, et cela quels que soient le type d'émulsifiant choisi et la concentration dudit émulsifiant. Ce défaut confère au liant bitumineux résiduel des caractéristiques mécaniques, qui sont très inférieures à celles du liant bitume/polymère anhydre de départ. Il limite donc le développement des émulsions de liant bitume/polymère dans le cadre de la réalisation de revêtements minces et superficiels sur routes à très forte circulation. La demanderesse a par ailleurs mis en évidence que le phénomène dépendait uniquement d'une double interaction entre le solvant et l'émulsifiant, pour un agent émulsifiant conventionnel tel que défini précédemment et quelle que soit la nature chimique de cet émulsifiant, et entre le solvant et les sels contenus dans l'eau, à savoir sels alcalino-terreux et métalliques. La nature du bitume et son origine, le type de polymère associé au bitume, la présence de réactif réticulant ou stabilisant n'exercent par contre aucune influence sur le phénomène.

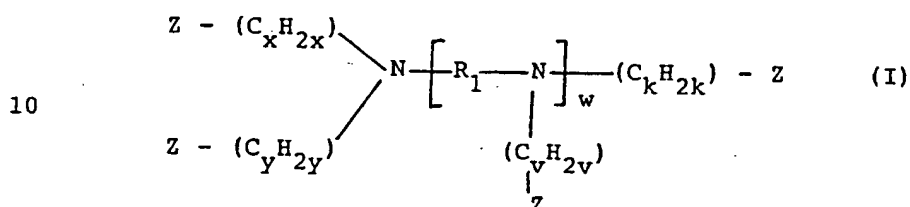
On a trouvé que l'on pouvait supprimer l'influence néfaste des interactions entre solvant et émulsifiant et entre solvant et sels contenus dans l'eau en utilisant dans l'émulsion cationique de liant bitume/polymère un système émulsifiant spécifique qui résulte de l'association d'au moins un émulsifiant azoté cationique avec un adjuvant consistant en au moins un sel séquestrant hydrosoluble d'un acide carboxylique azoté polyfonctionnel.

L'invention a donc pour objet des émulsions cationiques de liants bitumineux du type bitume/polymère qui sont constituées d'une dispersion d'une phase organique consistant en le liant bitume/polymère dans une phase aqueuse renfermant un émulsifiant azoté cationique et un acide, ce dernier étant présent en quantité telle que le pH de la phase aqueuse ait une valeur comprise entre 3 et 9, lesdites émulsions se caractérisant en ce que leur phase aqueuse renferme également un adjuvant consistant en au moins un sel hydrosoluble d'acide carboxylique azoté polyfonctionnel, qui possède, dans un

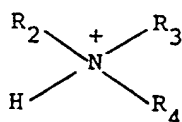


intervalle de pH allant de 3 à 9, un pouvoir séquestrant vis à vis des ions métalliques équivalent à une fixation d'au moins 5 mg d'ions calcium par gramme de sel séquestrant.

5 De préférence l'adjuvant est constitué d'un ou  
plusieurs séquestrants hydrosolubles répondant à la  
formule (I)



dans laquelle les  $Z$ , identiques ou différents, représentent un radical choisi parmi les radicaux-OH,   
 - COOH et - COOM avec au moins un  $Z$  désignant un radical   
 - COOM, les symboles  $x$ ,  $y$ ,  $v$  et  $k$  sont des nombres entiers, identiques ou différents, allant de 1 à 6, et de préférence de 1 à 4,  $w$  est un nombre prenant les valeurs entières de 0 à 3,  $R_1$  est un radical divalent hydrocarbyle, en particulier alcoyle, en  $C_1$  à  $C_8$ , et de préférence en  $C_2$  à  $C_4$ , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels, notamment groupements OH, et le symbole  $M$ , pouvant être différent d'un groupe  $Z$  à l'autre, représente un atome de métal alcalin, un radical  $+$    
 $-NH_3-NH_2$  ou un radical de formule



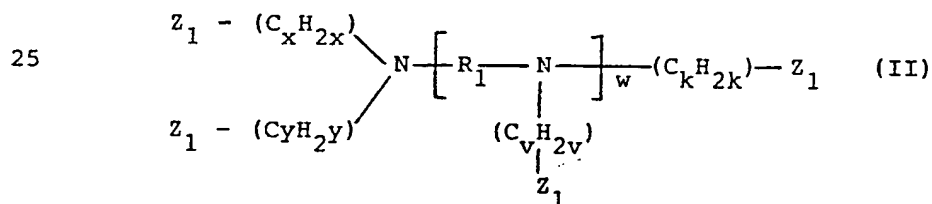
dans laquelle les symboles  $R_2$  à  $R_4$ ,

identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical organique, et en particulier un radical monovalent hydrocarbyle en  $C_1$  à  $C_8$ , de préférence en  $C_1$  à  $C_6$ , renfermant éventuellement un ou plusieurs groupements fonctionnels et notamment un groupement OH, certains des radicaux  $R_2$  à  $R_4$  pouvant être réunis pour former un hétérocycle avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, lesdits séquestrants n'ayant pas de propriétés émulsifiantes.

Le métal alcalin que peut représenter le reste M est choisi parmi les métaux du groupe IA de la Classification Périodique des Eléments telle que présentée dans HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 46th. Edition; publié par THE CHEMICAL RUBBER Co, ledit métal alcalin consistant de préférence en sodium ou potassium.

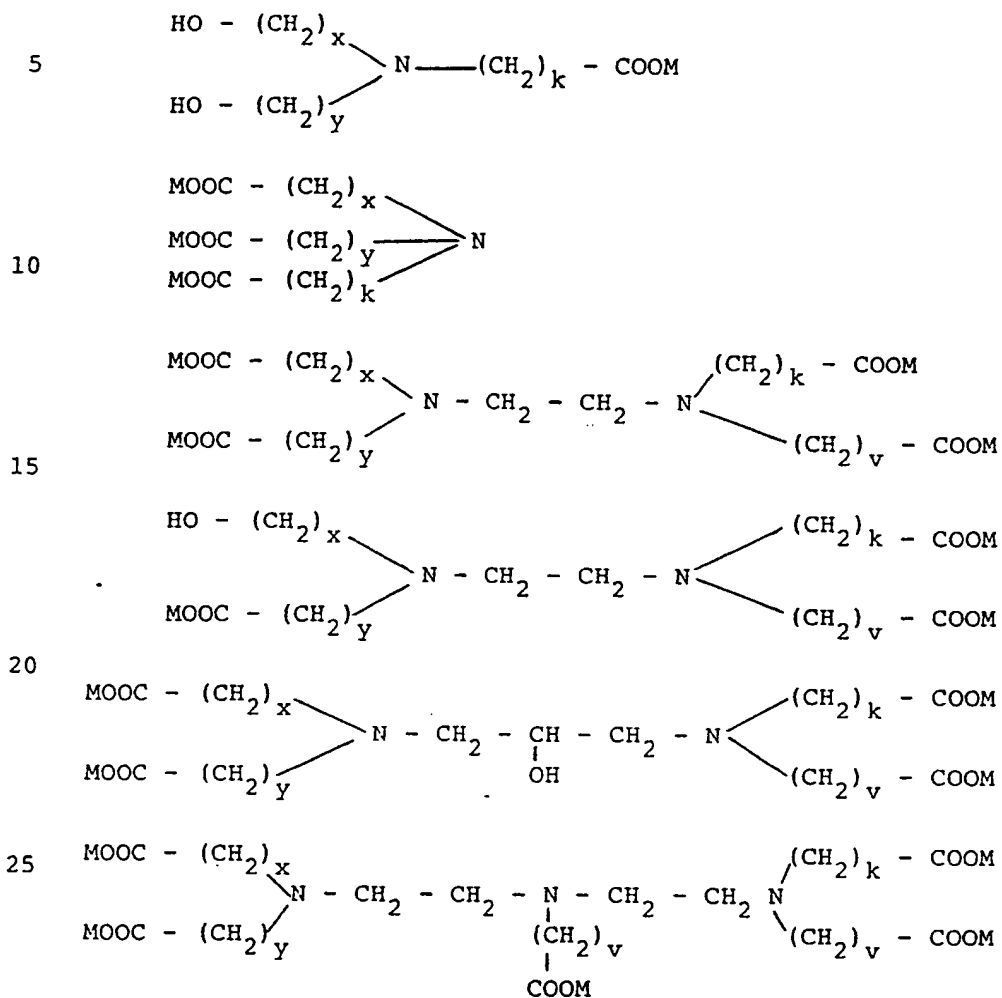
Les radicaux hydrocarbyles éventuellement substitués par des groupements fonctionnels que peuvent représenter les symboles  $R_2$  à  $R_4$  sont en particulier des radicaux alcoyles ou hydroxyalcoyles en  $C_1$  à  $C_8$ , et de préférence en  $C_1$  à  $C_6$ , tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle, ou encore des radicaux cycloalcoyles en  $C_4$  à  $C_8$ , notamment cyclopentyle ou cyclohexyle, ou des radicaux aromatiques en  $C_6$  à  $C_8$  tels que phényle ou tolyle. Lorsque certains des radicaux  $R_2$  à  $R_4$  sont réunis pour former un hétérocycle avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, cet hétérocycle est en particulier aromatique et notamment du type pyridinique ou alicyclique et notamment du type pipéridinique.

Les composés de formule (I) sont les sels résultant de la réaction d'acides carboxyliques azotés polyfonctionnels de formule (II)



dans laquelle les  $Z_1$ , identiques ou différents, représentent un radical - OH ou - COOH avec au moins un reste  $Z_1$  désignant un radical - COOH, et les symboles  $x$ ,  $y$ ,  $v$ ,  $k$  et  $R_1$  ont les significations précitées, avec un composé choisi parmi les hydroxydes des métaux alcalins du groupe IA de la Classification Périodique des Eléments définie plus haut, l'ammoniac anhydre ou hydraté et les amines de formule  $R_2 - \underset{\substack{| \\ R_4}}{N} - R_3$ , les symboles  $R_2$  à  $R_4$  ayant les définitions données précédemment.

Tout particulièrement l'adjuvant peut consister en un ou plusieurs des sels dont les formules sont données ci-après :



avec dans ces formules les symboles x, y, v, k et M ayant les significations données plus haut.

Comme exemples de composés ayant les formules précitées, on peut citer la N,N bis (carboxyméthyl) glycine tétrasodée, le sel disodique de l'acide N - (hydroxy - 2 éthyl) glycine, le glycinat de N, N' - 1,2 - éthanediyl bis N - (carboxyméthyl) d'hydrazine, le sel dipotassique de l'acide N - (hydroxy - 2 éthyl) glycine et le sel potassique de l'acide N, N - di (hydroxy-2 éthyl) glycine.

La concentration globale en adjuvant sequestrant hydrosoluble dans la phase aqueuse de l'émulsion peut varier assez largement en fonction de la dureté de l'eau utilisée pour produire l'émulsion et/ou de la teneur  
5 totale en ions métalliques de cette eau. Avantageusement cette concentration peut représenter 0,005% à 0,5% et de préférence 0,01% à 0,3% en poids de l'émulsion.

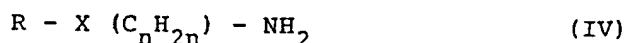
L'émulsifiant azoté cationique présent dans l'émulsion peut consister en un ou plusieurs des agents  
10 émulsifiants azotés cationiques connus, lesdits agents émulsifiants pouvant être notamment des monoamines grasses, des polyamines, des amidoamines, des amidopolyamines, des sels ou oxydes desdites amines et amidoamines ainsi que des produits de réaction des  
15 composés précités avec l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène. Une présentation générale des agents émulsifiants azotés cationiques, parmi lesquels peuvent être choisis les agents émulsifiants utilisables suivant l'invention, est donnée dans le manuel de KIRK-OTHMER  
20 intitulé ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Third Edition, Volume 22, pages 377 à 384.

Suivant une forme de mise en oeuvre avantageuse de l'invention, l'émulsifiant azoté cationique est formé par l'association d'un ou plusieurs agents émulsifiants A  
25 choisis parmi les agents émulsifiants azotés cationiques du type monoamines, diamines, amidoamines, oxydes de telles amines ou amidoamines, produits de réaction de tels composés avec l'oxyde d'éthylène et/ou de propylène et sels d'ammonium quaternaires, avec un ou plusieurs agents  
30 émulsifiants B choisis parmi les agents émulsifiants azotés cationiques possédant dans leur molécule au moins trois groupements fonctionnels choisis parmi les groupements amines et amides de telle sorte que l'un au moins desdits groupements fonctionnels soit un groupement  
35 amine, le rapport de la quantité pondérale globale du ou des composés A à la quantité pondérale totale des composés A et B allant en particulier de 5% à 95%. Cette forme de mise en oeuvre conduit à une rupture franche et rapide de

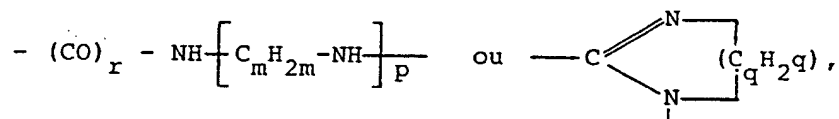
l'émulsion qui permet au liant bitume/polymère de recouvrer immédiatement ses propriétés initiales.

L'émulsifiant azoté cationique utilisable suivant l'invention peut consister notamment en un ou plusieurs agents émulsifiants azotés cationiques choisis parmi les composés suivants :

- les monoamines grasses de formule (III)  $R_6 - NH_2$  dans laquelle  $R_6$  représente un radical hydrocarboné gras et notamment un radical alcoyle ou alcényle en  $C_8$  à  $C_{22}$  tel que lauryle, stéaryle, oléyle ; et
- les polyamines et amidopolyamines de formule (IV)



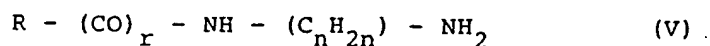
dans laquelle X représente un reste divalent ayant la formule



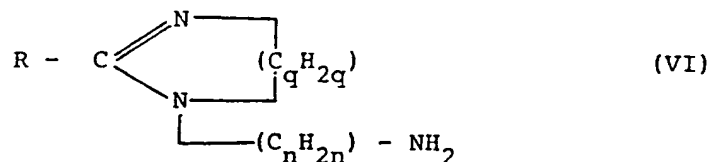
R est un radical hydrocarbyle, et notamment alcoyle ou alcényle, ayant jusqu'à 22 atomes de carbone et de préférence en  $C_8$  à  $C_{22}$ , m et n, identiques ou différents, sont des nombres entiers allant de 1 à 8 et de préférence de 1 à 6, p est un nombre prenant des valeurs entières de 0 à 6 et de préférence de 0 à 3, r est égal à 0 ou 1 et q est un nombre entier allant de 2 à 10 et de préférence de 2 à 4.

Dans la forme de mise en oeuvre pour laquelle l'émulsifiant azoté cationique renferme un ou plusieurs agents émulsifiants azotés cationiques A en association avec un ou plusieurs agents azotés cationiques B tels que définis généralement plus haut, les agents émulsifiants A peuvent être en particulier choisis parmi :

- les monoamines de formule (III)
- les diamines et amidoamines de formule (V)



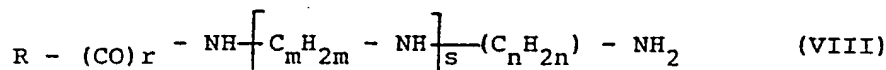
- les amines de formule (VI)



- les composés d'ammonium quaternaire de formule (VII)



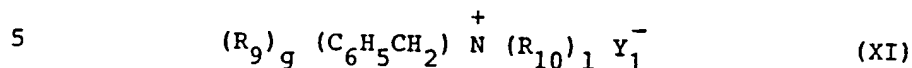
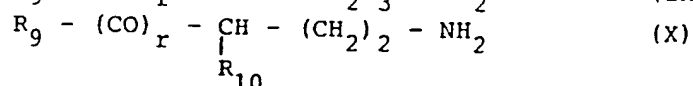
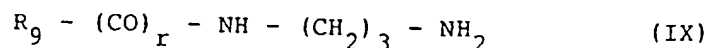
10 tandis que les agents émulsifiants B peuvent être en particulier choisi parmi les polyamines ou les amidopolyamines de formule (VIII)



15 avec dans ces formules s représentant un nombre entier allant de 1 à 6 et de préférence de 1 à 3, les  $\text{R}_7$ , identiques ou différents, désignant des radicaux hydrocarbyles, éventuellement substitués par un ou  
20 plusieurs groupements fonctionnels, en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{22}$ , et notamment des radicaux alcoyles ou alcényles en  $\text{C}_8$  à  $\text{C}_{22}$  ou un radical benzyle, les  $\text{R}_8$ , identiques ou différents représentant des radicaux alcoyles en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ , éventuel-  
25 lement hydroxylés, notamment méthyle, éthyle, propyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle,  $\text{Y}^-$  désignant un anion d'un acide minéral, en particulier un anion chlorure, ou d'un acide organique, notamment un anion acétate ou formiate, h étant un nombre égal à  $(4 - j)$  et j étant un nombre prenant les valeurs 1, 2 ou 3, tandis que R, r, m, n et q ont les significations données plus haut.

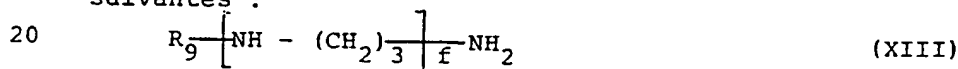
30 Des agents émulsifiants azotés cationiques préférés que l'on peut utiliser comme agents émulsifiants A ont les formules suivantes :

13

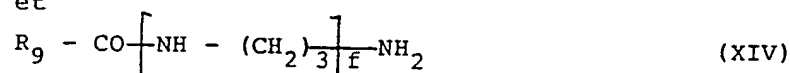


avec dans ces formules  $R_9$  désignant un radical alcoyle ou alcényle en  $C_{12}$  à  $C_{22}$ , notamment stéaryle et/ou oléyle,  $R_{10}$  désignant un radical alcoyle ou hydroxyalcoyle en  $C_1$  à  $C_3$ ,  $Y_1^-$  étant un anion chlorure ou acétate,  $l$  étant un nombre égal à  $(3 - g)$  et  $g$  étant un nombre prenant les valeurs 1, 2 ou 3 tandis que  $r$ ,  $j$  et  $h$  sont des nombres ayant les significations données plus haut.

D'autres agents émulsifiants azotés cationiques préférés, que l'on peut utiliser notamment comme composés émulsifiants B, répondent aux formules (XIII) et (XIV) suivantes :



et



dans lesquelles  $f$  désigne un nombre prenant les valeurs 2, 3, 4 ou 5 et  $R_9$  à la signification précédente.

La quantité totale d'émulsifiant azoté cationique dans l'émulsion peut varier assez largement. Cette quantité peut représenter avantageusement de 0,03% à 3% et de préférence de 0,06% à 2% du poids total de l'émulsion pour l'obtention d'émulsions à rupture rapide et à stabilité satisfaisante.

Les acides que l'on utilise pour régler le pH de l'émulsion à une valeur allant de 3 à 9 peuvent être choisis parmi les acides minéraux de différentes forces d'acidité ou encore parmi les acides mono ou polycarboxyliques saturés ou insaturés, et éventuellement hydroxylés, qui sont définis dans le brevet français N° 81 22275 (publication N° 2 517 317) du 27-11-81. Des

acides préférés sont les acides chlorhydrique, nitrique, phosphorique, acétique, oxalique, citrique et formique.

Le liant bitume/polymère, qui est mis en émulsion cationique, peut être l'un quelconque des produits obtenus à partir de bitumes additionnés d'un ou plusieurs polymères, et éventuellement modifiés par ce ou ces polymères en présence ou non d'un réactif comme le soufre ou un agent libérant du soufre comme un polysulfure, d'un agent de couplage ou de vulcanisation, lesdits bitumes pouvant être également additionnés, si besoin est, d'un agent de fluxage tel qu'une coupe pétrolière, une huile de houille ou un mélange de tels produits.

Des liants bitume/polymère préférés peuvent être choisis parmi les divers liants bitume/polymère cités précédemment à titre d'exemples.

L'émulsion suivant l'invention peut encore renfermer un agent épaississant consistant en un ou plusieurs composés organiques hydrosolubles, qui sont susceptibles, dans le domaine de pH allant de 3 à 9, d'augmenter la viscosité de l'émulsion sans modifier la viscosité de la phase aqueuse seule renfermant l'émulsifiant azoté cationique.

Parmi les composés utilisables comme agents épaississants on peut citer notamment des gommes naturelles hydrosolubles du type gomme guar, gomme arabique, gomme ghatti, gomme karaya, gomme tragacanth, gomme locustbean, ou encore des polyuréthannes hydrosolubles de faible masse moléculaire et en particulier des polyuréthannes de masse moléculaire inférieure à 20 000 qui résultent de la réaction d'un polyisocyanate tel que di-isocyanate de toluylène, 4,4'-di-isocyanate de diphénylméthane, 1,5-di-isocyanate de naphtylène, 1,6-di-isocyanate d'hexaméthylène, 3,3'-tolidène - 4,4'-di-isocyanate et m-phénylène disulphonyle di-isocyanate, avec des polyols du type polyesterpolyols ou polyétherpolyols. Comme polyesterpolyols on peut citer les produits de réaction d'un acide polycarboxylique tel que l'acide adipique, phtalique ou maléique avec un polyol



ou un mélange de polyols comme l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le butanediol, le glycérol, le triméthylol propane, l'hexaméthylènetriol et le pentaerythritol, tandis que des polyétherpolyols appropriés peuvent être choisis parmi les produits de réaction de polyols du type éthylène glycol, propylène glycol, glycérol, triméthylol-propane, pentaerythritol, méthylglycoside, sorbitol et saccharose avec des époxydes du type oxyde d'éthylène, oxyde de propylène, époxystyrène.

La quantité pondérale d'agent épaississant dans l'émulsion peut représenter avantageusement de 5% à 30% du poids total de l'ensemble formé de l'émulsifiant azoté cationique, de l'adjuvant carboxylé et de l'agent épaississant.

Les émulsions cationiques suivant l'invention sont préparées en réalisant, dans une zone de formation d'émulsion et notamment dans un appareil du type émulseur, une dispersion intime du liant bitume/polymère dans une phase aqueuse renfermant en quantités appropriées pour obtenir les concentrations définies plus haut, l'émulsifiant salifié par un acide en quantité suffisante pour obtenir la valeur désirée du pH, le composé séquestrant carboxylé hydrosoluble et éventuellement l'agent épaississant. Pour ce faire, on amène séparément et simultanément à la zone de formation de l'émulsion d'une part le liant bitume/polymère, sous la forme d'une masse fondue dont la température est comprise entre 80°C et 180°C et de préférence entre 120°C et 160°C, et d'autre part la phase aqueuse renfermant les ingrédients précités et possédant une température comprise entre 15°C et 80°C et de préférence entre 20°C et 60°C, et l'on maintient l'ensemble dans ladite zone pendant un temps suffisant pour former une émulsion.

La phase aqueuse, que l'on mélange avec le liant bitume/polymère dans la zone de formation d'émulsion, est préparée en introduisant l'émulsifiant, le composé séquestrant carboxylé, l'acide et l'agent épaississant

éventuel dans la quantité d'eau nécessaire à la fabrication de l'émulsion préalablement portée à une température comprise entre 30 et 75°C. Les quantités d'émulsifiant, de composé séquestrant et d'agent

5 épaississant éventuel ajoutées à l'eau sont choisies pour que les concentrations de ces ingrédients dans l'émulsion résultante soient situées dans les intervalles définis précédemment. L'acide est utilisé en quantité suffisante pour transformer, si besoin est, l'émulsifiant cationique

10 en sel soluble et pour amener le pH de l'émulsion à la valeur choisie. Les ingrédients, à savoir émulsifiant azoté cationique, adjuvant séquestrant carboxylé acide et agent épaississant éventuel, ajoutés à l'eau peuvent l'être dans un ordre quelconque. En particulier le composé

15 séquestrant carboxylé peut être introduit dans l'eau avant ou après salification de l'émulsifiant par l'acide. Le composé séquestrant carboxylé peut être également formé in situ dans l'eau à partir de l'acide carboxylique précurseur correspondant et d'une base susceptible de

20 fournir des restes salifiants M tels que définis plus haut.

Dans une forme avantageuse de mise en oeuvre, au moins l'émulsifiant et le composé séquestrant carboxylé ou son précurseur acide carboxylique sont incorporés

25 simultanément à l'eau sous la forme d'un mélange, dit système émulsifiant cationique, réalisé préalablement, puis on ajoute l'acide et, s'il est utilisé, l'agent épaississant.

Ledit système émulsifiant cationique comporte

30 donc un émulsifiant azoté cationique consistant en un ou plusieurs agents émulsifiants azotés cationiques et un adjuvant consistant en au moins un composé séquestrant carboxylé hydrosoluble tel que défini précédemment ou son précurseur acide carboxylique, ledit adjuvant étant en

35 particulier formé d'au moins un composé carboxylé choisi parmi les composés de formule (I) ou leurs précurseurs acides carboxyliques de formule (II).

Dans un tel système émulsifiant la quantité pondérale de l'émulsifiant azoté cationique représente en particulier 10 à 99%, et de préférence 25 à 90%, de la quantité pondérale totale d'émulsifiant et d'adjuvant.

5 L'émulsifiant azoté cationique présent dans le système émulsifiant cationique peut consister notamment en un ou plusieurs des agents émulsifiants azotés cationiques choisis parmi les monoamines grasses de formule (III) et les polyamines et amidopolyamines de formule (IV).

10 Dans une forme préférée de mise en oeuvre, l'émulsifiant azoté cationique du système émulsifiant cationique est constitué par l'association d'un ou plusieurs agents émulsifiants azotés cationiques A avec un ou plusieurs agents émulsifiants azotés cationiques B tels  
15 que définis précédemment, le rapport de la quantité pondérale globale du ou des composés A à la quantité pondérale totale des composés A et B allant en particulier de 5 à 95%.

En particulier les composés A peuvent être  
20 choisis parmi les composés définis plus haut par les formules (III), (V), (VI) et (VII), et tout particulièrement parmi les composés A définis par les formules (IX), (X), (XI) et (XII), tandis que les composés B peuvent être choisis parmi les composés définis précédemment par la  
25 formule (VIII), et tout particulièrement parmi les composés B définis par les formules (XIII) et (XIV).

Le système émulsifiant cationique peut encore renfermer un agent épaississant consistant en un ou plusieurs composés organiques hydrosolubles choisis parmi  
30 ceux qui ont été définis plus haut, et en particulier parmi les gommes naturelles hydrosolubles ou parmi les polyuréthannes hydrosolubles de faible masse moléculaire et notamment ceux résultant de la réaction entre un polyisocyanate et un polyol du type polyesterpolyol ou  
35 polyétherpolyol.

La quantité pondérale d'agent épaississant dans le système émulsifiant cationique représente avantageusement de 5% à 30% du poids total de l'ensemble

comprenant l'émulsifiant, l'adjuvant carboxylé et l'agent épaississant.

Dans la préparation de l'émulsion la phase aqueuse renfermant l'émulsifiant azoté cationique, l'adjuvant carboxylé, l'acide et l'agent épaississant éventuel d'une part et le liant bitume/polymère d'autre part sont amenés à la zone de formation d'émulsion en proportions telles que l'émulsion cationique résultante renferme avantageusement, en poids, 30 à 85% et de préférence 50 à 80% de liant bitume/polymère.

Les émulsions cationiques de liant bitume/polymère suivant l'invention se caractérisent par une rupture rapide et irréversible au contact des granulats à l'issue de quoi le liant bitume/polymère recouvre immédiatement et totalement ses propriétés initiales.

Les émulsions suivant l'invention conviennent tout particulièrement pour des applications de technique routière, d'étanchéité en génie civil ou en bâtiment ou encore pour des utilisations industrielles.

L'invention est illustrée par les exemples ci-après donnés à titre non limitatif.

Dans ces exemples, qui décrivent des émulsions cationiques de liants bitumineux préparés suivant l'art antérieur (exemples témoins) et suivant l'invention, les grandeurs ci-après sont données pour caractériser les échantillons d'émulsion préparés :

- diamètre moyen de la distribution globulaire du liant bitumineux, c'est-à-dire la valeur du diamètre correspondant à la valeur 50% sur la courbe de répartition granulométrique pondérale cumulée des globules du liant bitumineux obtenue par analyse granulométrique laser ;
- indice de rupture aux fines siliceuses (en abrégé IR), déterminé suivant la norme française NF T 66 017 et représentant la quantité minimale, exprimée en grammes, de sable siliceux de granulométrie 40 à 150  $\mu$ m entraînant la rupture de 100 g d'émulsion avec

formation d'un caillot sable/liant bitumineux (une valeur de l'indice de rupture d'environ 80 correspond à une rupture rapide de l'émulsion, ce qui est recherché) ;

- 5 - temps de rupture de l'émulsion sur plaques d'enrobés bitumineux à l'aide de gravillons microdiorite de 10 à 14 mm de diamètre (sur une surface formée d'un enrobé bitumineux on dispose l'émulsion puis recouvre cette émulsion au moyen des gravillons et l'on
- 10 compte, à partir de l'instant de recouvrement de l'émulsion par les gravillons, le temps écoulé jusqu'à la rupture de l'émulsion, qui se manifeste par une fixation des gravillons au support).

En outre, on a déterminé également les

15 caractéristiques suivantes au cours de l'essai d'évaluation de l'indice de rupture :

- quantité de liquide relargué après l'obtention du caillot de fines siliceuses enrobées du liant bitumineux rompu et teneur en eau de ce liquide (une
- 20 faible quantité de liquide renfermant une teneur élevée en eau traduit une rupture rapide et franche de l'émulsion) ; et
- cohésivité/élasticité du caillot de fines siliceuses enrobées de liant bitumineux dès la formation de ce
- 25 caillot, déterminée par essai de traction suivant la norme française NF T 46 002.

La composition du liquide, c'est-à-dire de la phase eau/émulsion, qui est relargué lors de la rupture de l'émulsion traduit de manière objective la quantité

30 d'émulsion non rompue, cette information étant en relation avec le phénomène de retard ou d'arrêt dans la rupture de l'émulsion. Une faible quantité de liquide renfermant une teneur élevée en eau correspond à une rupture rapide et franche de l'émulsion tandis qu'une quantité plus

35 importante de liquide renfermant une faible teneur en eau traduit une rupture lente de l'émulsion, ce qu'il faut éviter.

De même la cohésivité ou l'élasticité immédiate du caillot de fines siliceuses enrobées de liant bitumineux est une caractéristique qui rend compte de la coalescence des amas de globules du liant bitumineux rompu et qui donne une indication de la faculté du liant bitumineux à recouvrer ses propriétés viscoplastiques ou élastomériques initiales.

Les émulsions décrites dans les exemples ont été préparées en utilisant suivant les cas soit de l'eau de ville présentant une dureté totale correspondant à un titre hydrotimétrique égal à 22° soit une eau industrielle possédant une dureté totale correspondant à un titre hydrotimétrique de 24° et renfermant 15 mg d'ions ferreux par litre.

Dans les exemples donnés ci-dessous, les quantités et pourcentages sont exprimés en poids sauf indication contraire.

#### EXEMPLE 1

Dans cet exemple, qui représente un exemple témoin, on préparait une émulsion cationique à 70% d'un liant bitumineux consistant en un bitume ordinaire de pénétration 180/220 en opérant comme suit.

On formait tout d'abord une phase aqueuse consistant en une solution aqueuse de chlorhydrate de l'agent émulsifiant en réalisant une dispersion à 0,16% de propylènediamine-1,3 de suif (émulsifiant azoté cationique) dans de l'eau industrielle puis en ajoutant à la dispersion 0,14% d'acide chlorhydrique à 20° Bé (d = 1,16).

L'émulsion était alors produite dans un émulseur dans lequel on introduisait, simultanément et séparément, 300 parties de la phase aqueuse préparée comme indiqué ci-dessus et portée à 45°C ainsi que 700 parties du bitume porté à 145°C.

On obtenait 1000 parties d'une émulsion cationique témoin dont les caractéristiques sont données ci-après.

	. pH	:	3,5
	. Diamètre moyen des globules de bitume ( $\mu\text{m}$ )	:	3-5
5	. Indice de rupture	:	70
	. Quantité de liquide relargué après 1 heure (% de l'émulsion)	:	6
	. Quantité d'eau dans le liquide relargué (%)	:	95
10	. Cohésivité du caillot	:	bonne
	. Temps de rupture de l'émulsion sur plaques d'enrobés (mm)	:	environ 30

La quantité de liquide relargué est faible et il s'agit essentiellement d'eau. Le temps de rupture de l'émulsion sur plaque d'enrobé est d'environ 30 minutes pour un indice de rupture de 70. L'émulsion cationique ainsi produite a un comportement considéré comme satisfaisant en ce qui concerne le phénomène de rupture.

#### 20 EXEMPLE 2

Dans cet exemple, qui représente un second exemple témoin, on préparait trois émulsions cationiques (essais I, II et III) à 70% d'un liant bitumineux du type bitume/polymère constitué du produit de réaction à température élevée d'un bitume routier de pénétration 80/100 avec une solution mère consistant en une solution de soufre et d'un copolymère séquencé de styrène et de butadiène renfermant 25% de styrène et 75% de butadiène dans une coupe pétrolière obtenue en raffinerie après craquage catalytique des distillats lourds et dénommée "Light Cycle Oil", ladite coupe ayant un intervalle de distillation de l'ordre de 180°C à 360°C.

Pour préparer le liant bitume/polymère on opérait comme suit. Vingt parties du copolymère séquencé étaient dissoutes dans 80 parties de la coupe pétrolière à une température comprise entre 80°C et 100°C. Après complète dissolution du polymère, on ajoutait 0,6 partie de soufre à la solution. Quinze parties de la solution ainsi

préparée étaient mélangées à 85 parties du bitume routier et le mélange était porté à une température comprise entre 170°C et 180°C pendant environ 1,5 heure. On obtenait ainsi un liant bitume/polymère dont les principales caractéristiques sont indiquées ci-après.

	. Viscosité à 160°C	:	89 mPa.s
	. Pseudo-viscosité à 50°C avec un orifice de 10 mm		
10	(NF T 66005)	:	115 secondes
	. Essai de traction à -10°C avec une vitesse de 500 mm/mn		
	- Contrainte au seuil ( $\sqrt{s}$ )	:	$5,7 \times 10^5$ Pa
	- Contrainte à la rupture ( $\sqrt{r}$ )	:	$1,07 \times 10^5$ Pa
15	- Allongement au seuil ( $\xi_s$ )	:	20%
	- Allongement à la rupture ( $\xi_r$ )	:	> 900%

La mise en émulsion du liant bitume polymère était effectuée en utilisant le mode opératoire suivant.

On formait tout d'abord une phase aqueuse consistant une solution aqueuse du chlorhydrate de l'émulsifiant en réalisant une dispersion de propylène diamine - 1,3 de suif (émulsifiant azoté cationique) dans de l'eau industrielle, puis en ajoutant à la dispersion une quantité appropriée d'acide chlorhydrique à 20° Bé.

Exprimés en pourcentages de la phase aqueuse, les quantités d'émulsifiant et d'acide chlorhydrique utilisées représentaient respectivement 0,15% et 0,14% pour l'essai I, 0,25% et 0,21% pour l'essai II et 0,08% et 0,06% pour l'essai III.

L'émulsion était alors produite dans un émulseur dans lequel on introduisait, simultanément et séparément, 300 parties de la phase aqueuse préparée comme indiqué ci-dessus et portée à 45°C ainsi que 700 parties du liant bitume/polymère porté à 145°C.

On obtenait 1000 parties d'émulsion cationique témoin dans chaque essai dont les caractéristiques sont données ci-après.



	. Essai	:	I	II	III
	. pH	:	3,5	4	4,2
	. Diamètre moyen des globules				
5	de liant ( $\mu\text{m}$ )	:	3-5	3-5	3-6
	. Indice de rupture	:	50	80	40
	. Quantité de liquide relargué				
	après 1 heure (% de l'émulsion)	:	35	21	45
	. Quantité d'eau dans le liquide				
10	relargué (%)	:	32	60	32
	. Cohésivité du caillot	:	nulle	nulle	nulle
	. Temps de rupture de l'émulsion				
	sur plaques d'enrobés (mm)	:	>180	>180	>180

15 Dans les trois essais la totalité du liant bitume/polymère est mise en émulsion et les émulsions cationiques produites présentent une bonne stabilité au stockage.

20 Par contre, bien que pour les trois émulsions les valeurs de l'indice de rupture laissent présager des ruptures rapides à très rapides, la quantité de liquide relargué dans l'essai de détermination de cet indice est importante et ce liquide renferme un fort taux d'émulsion non rompue. En outre, le caillot du mélange de sable est de

25 liant bitume/polymère formé après rupture de l'émulsion ne présente aucune cohésivité et de plus le temps de rupture de l'émulsion sur plaques d'enrobés est important dans chaque cas.

#### EXEMPLES 3 A 5

30 Dans ces exemples on préparait des émulsions cationiques suivant l'invention à 70% d'un liant bitumineux du type bitume/polymère identique à celui décrit dans l'exemple 2.

La mise en émulsion du liant bitume/polymère

35 était réalisée en utilisant le mode opératoire ci-après.

On formait tout d'abord une phase aqueuse consistant en une solution aqueuse du chlorhydrate de l'émulsifiant en réalisant une dispersion de l'émulsifiant

dans de l'eau industrielle (exemple 3) ou dans de l'eau de ville (exemples 4 et 5) et en ajoutant alors à la dispersion, comptés en pourcentages de la phase aqueuse, 0,13% d'acide chlorhydrique à 20°Bé puis 0,2% d'une solution aqueuse à 40% de sel dipotassique de l'acide N - (hydroxy - 2 éthyl) glycine (exemples 3 et 4) ou de sel potassique de l'acide N, N-di (hydroxy-2 éthyl) glycine (exemple 5). L'émulsifiant utilisé consistait en un mélange de propylène - 1,3 diamine de suif (agent émulsifiant de type A) et d'une polypropylène polyamine de suif commercialisée sous le nom LILAMULS EM30 (agent émulsifiant de type B) en quantités représentant respectivement, en pourcentages de la phase aqueuse, 0,015% et 0,135% dans les exemples 3 et 4 et 0,16% et 0,02% dans l'exemple 5. La phase aqueuse obtenue dans chaque cas était limpide.

L'émulsion était alors produite dans un émulseur dans lequel on introduisait, simultanément et séparément, 300 parties de la phase aqueuse préparée comme indiqué ci-dessus et portée à 45°C ainsi que 700 parties du liant bitume/polymère porté à 145°C.

Dans chaque exemple on obtenait 1000 parties d'émulsion cationique dont les caractéristiques sont données ci-après.

25	. Exemple	:	3	4	5
	. pH	:	5,5	5,3	5,1
	. Diamètre moyen des globules de liant (µm)	:	3-6	3-6	3-6
	. Indice de rupture	:	60	60	65
30	. Quantité de liquide relargué après 1 heure (% de l'émulsion)	:	8	6	6
	. Quantité d'eau dans le liquide relargué (%)	:	98	98	97
	. Cohésivité du caillot	:	Forte	Forte	Forte
35			élasticité	élasticité	élasticité
	. Temps de rupture de l'émulsion sur plaques d'enrobés (mn)	:	30-60	30-60	30-60

Pour les trois exemples la totalité du liant bitume/polymère est émulsionnée et la stabilité au stockage des émulsions produites est bonne.

Les indices de rupture des émulsions sont faibles et l'on retrouve un comportement des émulsions similaire à celui d'une émulsion de bitume ordinaire, à savoir faible quantité de phase liquide relarguée et peu d'émulsion non rompue.

En outre le caillot de sable et de liant bitume/polymère, obtenu au cours de l'essai de détermination de l'indice de rupture, présente une forte cohésivité-élasticité et peut être soumis à une caractérisation par essai de traction.

On donne ci-dessous les caractéristiques de traction du caillot résultant de la rupture de l'émulsion de l'exemple 3 au cours de l'essai de détermination de l'indice de rupture, l'essai de traction étant réalisé suivant la norme NF T 46 002 en opérant à 0°C avec une vitesse de traction de 500 mm/mn.

- Contrainte au seuil :  $2,6 \times 10^5 \text{ Pa}$
- Contrainte à la rupture :  $0,71 \times 10^5 \text{ Pa}$
- Allongement au seuil : 14%
- Allongement à la rupture : 590%

#### EXEMPLE 6

On préparait une émulsion cationique d'un liant bitumineux du type bitume/polymère obtenu comme décrit dans l'exemple 2, en remplaçant toutefois la coupe pétrolière "Light Cycle Oil" par la même quantité d'une huile de houille anthracénique ayant un intervalle de distillation de l'ordre de 200 à 400°C.

La préparation de l'émulsion était effectuée en opérant comme suit :

On formait tout d'abord une dispersion aqueuse d'émulsifiant en dispersant dans de l'eau industrielle un mélange d'agents émulsifiants azotés cationiques consistant en propylène amidoamine stéarique (agent émulsifiant de type A) et en une alcoylamidopolyamine

commercialisée sous le nom EMULSAMINE L 60 (agent émulsifiant de type B), les dits agents émulsifiants étant utilisés en quantités représentant respectivement 0,02% et 0,15% de la dispersion aqueuse, puis on introduisait dans ladite dispersion, exprimés en pourcentages de cette dernière, 0,2% d'une solution aqueuse à 40% de sel potassique de l'acide N, N-di (hydroxy-2 éthyl) glycine et ensuite 0,25% d'une solution d'acide acétique à 96% (densité = 1,06). On obtenait une phase aqueuse limpide.

Dans un émulseur on introduisait, simultanément et séparément, 300 parties de la phase aqueuse préparée comme indiqué ci-dessus et portée à 45°C ainsi que 700 parties du liant bitume/polymère porté à 145°C.

On obtenait 1000 parties d'émulsion cationique dont les caractéristiques sont données ci-après.

	. pH	:	5,3
	. Diamètre moyen des globules de liant (µm)	:	3-7
20	. Indice de rupture	:	60
	. Quantité de liquide relargué après 1 heure (% de l'émulsion)	:	7
	. Quantité d'eau dans le liquide relargué (%)	:	98
25	. Cohésivité du caillot	:	forte élasticité
	. Temps de rupture de l'émulsion sur plaques d'enrobés (mn)	:	30-60

La totalité du liant est émulsionnée et la stabilité au stockage de l'émulsion produite est bonne.

L'indice de rupture de l'émulsion est faible et la rupture de l'émulsion s'accompagne du relargage d'une quantité réduite de liquide renfermant peu d'émulsion non rompue. En outre, le caillot de sable et de liant bitume/polymère, obtenu au cours de l'essai de détermination de l'indice de rupture, présente une forte cohésivité-élasticité.

EXEMPLE 7

On préparait une émulsion cationique d'un liant bitumineux du type bitume/polymère obtenu par mélange d'un bitume routier de pénétration 80/100 avec un copolymère éthylène/acétate de vinyle renfermant 45% d'acétate de vinyle.

On préparait le liant en dispersant, par agitation et pendant environ 2 heures, 50 parties du copolymère dans 950 parties du bitume porté à 180°C, puis en fluidifiant la solution homogène obtenue par addition de 10% d'une huile de houille anthracénique ayant un intervalle de distillation de l'ordre de 200 à 300°C.

Les principales caractéristiques du liant obtenu sont indiquées ci-dessous :

15

- . Viscosité à 160°C : 97 mPa.s
- . Pseudo-viscosité à 50°C avec un orifice de 10 mm (NF T 66 005) : 128 secondes
- . Essai de traction à - 10°C avec une vitesse de 500 mm/mn
  - Contrainte au seuil :  $12,3 \times 10^5$  Pa
  - Contrainte à la rupture :  $6,3 \times 10^5$  Pa
  - Allongement au seuil : 15%
  - Allongement à la rupture : 320%

20

25

25

La mise en émulsion du liant était réalisée en suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 6.

On obtenait 1000 parties d'une émulsion cationique de liant bitume/polymère dont les caractéristiques sont données ci-après.

35

	. pH	:	5,4
	. Diamètre moyen des globules de liant ( $\mu\text{m}$ )	:	3-6
5	. Indice de rupture	:	62
	. Quantité de liquide relargué après 1 heure (% de l'émulsion)	:	7
	. Quantité d'eau dans le liquide relargué (%)	:	99
10	. Cohésivité du caillot	:	Forte cohésivité
	. Temps de rupture de l'émulsion sur plaques d'enrobés (mm)	:	30-60

La totalité du liant est émulsionnée durant la  
15 préparation de l'émulsion et la stabilité au stockage de l'émulsion produite est bonne.

L'indice de rupture de l'émulsion est faible et la rupture de l'émulsion s'accompagne du relargage d'une quantité réduite de liquide renfermant très peu d'émulsion  
20 non rompue. En outre le caillot de sable et de liant bitume/polymère, obtenu au cours de l'essai de détermination de l'indice de rupture, présente une forte cohésivité.

#### EXEMPLE 8

25 On préparait deux émulsions cationiques d'un liant bitumineux du type bitume/polymère obtenu par mélange d'un bitume routier de pénétration 80/100 avec un copolymère triséquencé étoilé styrène/butadiène/styrène commercialisé sous le nom SOLPRENE 411 par la Société  
30 PHILLIPS PETROLEUM.

On préparait le liant en dispersant, par agitation et pendant 2 heures, trois parties du copolymère dans 100 parties du bitume porté à 180°C, puis en fluidifiant la solution homogène obtenue par addition de  
35 12% d'une coupe pétrolière du type "Light Cycle Oil" ayant un intervalle de distillation entre 180°C et 360°C.

Les principales caractéristiques du liant obtenu sont données ci-dessous :

	. Viscosité à 160°C	:	102 mPa.s
	. Pseudo-viscosité à 50°C avec un orifice de 10 mm (NF T 66005)	:	132 secondes
5	. Essai de traction à -10°C avec une vitesse de traction de 500mm/mn		
	- Contrainte au seuil	:	$7,1 \times 10^5$ Pa
	- Contrainte à la rupture	:	$0,05 \times 10^5$ Pa
	- Allongement au seuil	:	20%
10	- Allongement à la rupture	:	800%

La mise en émulsion du liant bitume/polymère était réalisée en faisant appel soit au mode opératoire de l'exemple 6 suivant l'invention (essai 8.I) soit au mode opératoire de l'exemple 2 témoin (essai 8.II).

Dans chaque cas on obtenait 1000 parties d'une émulsion cationique du liant bitume/polymère dont les caractéristiques sont présentées ci-dessous :

20	. Essai	:	8.I	8.II
	. pH	:	5,6	3,8
	. Diamètre moyen des globules de liant ( $\mu$ m)	:	4-7	3-6
	. Indice de rupture	:	60	65
25	. Quantité de liquide relargué après 1 heure (% de l'émulsion)	:	8	34
	. Quantité d'eau dans le liquide relargué (%)	:	96	34
	. Cohésivité du caillot	:	Forte	nulle
30			élasticité	
	. Temps de rupture de l'émulsion sur plaques d'enrobés (mn)	:	30-60	>180

Dans chacun des essais la totalité du liant est émulsionnée durant la préparation de l'émulsion et la stabilité au stockage de l'émulsion produite est bonne.

Pour l'émulsion de l'essai 8.I suivant l'invention l'indice de rupture de l'émulsion est faible et la rupture de l'émulsion s'accompagne du relargage d'une quantité réduite de liquide renfermant très peu d'émulsion non rompue. En outre le caillot de sable et de liant bitume/polymère, obtenu au cours de l'essai de détermination de l'indice de rupture, présente une forte élasticité.

Les caractéristiques de traction de ce caillot, obtenues par essai de traction suivant la norme NF T 46002 en opérant à 0°C avec une vitesse de traction de 500 mm/mn, sont les suivantes :

- Contrainte au seuil :  $3 \times 10^5 \text{ Pa}$
- Contrainte à la rupture :  $0,3 \times 10^5 \text{ Pa}$
- Allongement au seuil : 15%
- Allongement à la rupture : 170%

Pour l'émulsion témoin de l'essai 8.II, l'indice de rupture a une valeur voisine de celle de l'émulsion de l'essai 8.I, cependant la rupture de l'émulsion s'accompagne du relargage d'une quantité importante de liquide renfermant une forte proportion d'émulsion non rompue. De plus le caillot de sable et de liant bitume/polymère, obtenu au cours de l'essai de détermination de l'indice de rupture, ne présente aucune cohésivité. Enfin le temps de rupture de l'émulsion sur plaques d'enrobés est très supérieur à celui mesuré pour l'émulsion de l'essai 8.I suivant l'invention.

#### 30 EXEMPLE 9

Un liant bitumineux du type bitume/polymère était préparé en mélangeant 80 parties d'un bitume routier de pénétration 80/100 porté à 180°C avec 20 parties d'une solution-mère vulcanisée formée à partir d'un solvant hydrocarboné, d'un copolymère séquencé de styrène et de butadiène et de soufre comme indiqué dans le brevet français N° 79 10987 (publication N° 2 455 623) du 2-05-1979.



Le liant bitume/polymère obtenu possédait les caractéristiques suivantes :

	. Viscosité à 160°C	:	60 mPa.s
5	. Pseudo-viscosité à 50°C avec un orifice de 10 mm (NF T 66 005)	:	78 secondes
	. Essai de traction à 0°C avec une vitesse de traction de 500 mm/mn	:	
	- Contrainte au seuil	:	$2,55 \times 10^5$ Pa
10	- Contrainte à la rupture	:	$0,14 \times 10^5$ Pa
	- Allongement au seuil	:	15 %
	- Allongement à la rupture	:	> 900%

A partir du liant bitume/polymère ainsi obtenu on préparait deux émulsions cationiques en faisant appel soit au mode opératoire de l'exemple 6 (essai 9.I) soit au mode opératoire de l'exemple 2 témoin (essai 9.II).

Dans chaque cas on obtenait 1000 parties d'une émulsion cationique du liant bitumineux du type bitume/polymère dont les caractéristiques sont les suivantes :

	. Essai	:	9.I	9.II
	. pH	:	5,6	3,6
25	. Diamètre moyen des globules de liant ( $\mu$ m)	:	3-6	3-6
	. Indice de rupture	:	57	59
	. Quantité de liquide relargué après 1 heure (% de l'émulsion)	:	4	38
30	. Quantité d'eau dans le liquide relargué (%)	:	96	34
	. Cohésivité du caillot	:	Bonne	nulle
			cohésivité	
35	. Temps de rupture de l'émulsion sur plaques d'enrobés (mn)	:	30-60	>180

Dans chacun des essais la totalité du liant est émulsionnée durant la préparation de l'émulsion et la stabilité au stockage de l'émulsion obtenue est bonne.

Pour l'émulsion de l'essai 9.I suivant l'invention l'indice de rupture de l'émulsion est faible et la rupture de l'émulsion s'accompagne du relargage d'une quantité réduite de liquide renfermant très peu d'émulsion non rompue. En outre le caillot de sable et de liant bitume/polymère, obtenu au cours de l'essai de détermination de l'indice de rupture, présente une bonne cohésivité.

Les caractéristiques de traction de ce caillot, obtenues par essai de traction suivant la norme NF T 46002 en opérant à 10°C avec une vitesse de traction de 500 mm/mn, sont les suivantes :

	- Contrainte au seuil	:	$3,5 \times 10^5 \text{ Pa}$
15	- Contrainte à la rupture	:	$0,28 \times 10^5 \text{ Pa}$
	- Allongement au seuil	:	10%
	- Allongement à la rupture	:	250%

Pour l'émulsion témoin de l'essai 9.II, l'indice de rupture a une valeur comparable à celle pour l'émulsion de l'essai 9.I, cependant la rupture de l'émulsion s'accompagne du relargage d'une quantité importante de liquide renfermant une proportion substantielle d'émulsion non rompue. De plus le caillot de sable et de liant bitume/polymère, obtenu au cours de l'essai de détermination de l'indice de rupture, ne présente aucune cohésivité. Enfin le temps de rupture de l'émulsion sur plaques d'enrobés est très supérieur à celui mesuré pour l'émulsion de l'essai 9.I suivant l'invention.

#### 30 EXEMPLE 10

A partir du liant bitume/polymère obtenu comme décrit dans l'exemple 2, on préparait une émulsion cationique suivant l'invention à 70% dudit liant en suivant le mode opératoire défini dans l'exemple 5 avec toutefois deux modifications, à savoir emploi, à titre d'émulsifiant, d'un mélange de chlorure de suif diméthyl benzyl ammonium, commercialisé sous le nom NORAMIUM S 75 par la Société CECA, et de polypropylène polyamine de suif

(LILAMULS EM 30) en quantités respectives représentant 0,17% et 0,1% de la phase aqueuse, et utilisation d'une quantité d'acide chlorhydrique représentant seulement 0,1% de la phase aqueuse.

5 On obtenait 1000 parties d'émulsion cationique ayant les caractéristiques suivantes :

	. pH	:	5,5
	. Diamètre moyen des globules		
10	de liant (µm)	:	3-6
	. Indice de rupture	:	55
	. Quantité de liquide relargué		
	après 1 heure (% de l'émulsion)	:	12
	. Quantité d'eau dans le liquide		
15	relargué (%)	:	95
	. Cohésivité du caillot	:	Forté
			élasticité
	. Temps de rupture de l'émulsion		
20	sur plaques d'enrobés (mm)	:	30-60

La totalité du liant bitume/polymère était émulsionnée et la stabilité au stockage de l'émulsion produite est bonne.

25 L'indice de rupture de l'émulsion est faible et l'on retrouve un comportement de l'émulsion similaire à celui d'une émulsion de bitume ordinaire, à savoir faible quantité de phase liquide relarguée et peu d'émulsion non rompue.

30 En outre le caillot de sable et de liant bitume/polymère, obtenu au cours de l'essai de détermination de l'indice de rupture, présente une forte cohésivité-élasticité caractérisable par essai de traction.

#### EXEMPLE 11 :

35 A partir du liant bitume/polymère obtenu comme décrit dans l'exemple 2, on préparait une émulsion cationique suivant l'invention à 70% dudit liant en opérant comme suit.

On formait tout d'abord un mélange de 45 parties de chlorure de suif diméthylbenzylammonium (NORAMIUM S 75), 25 parties de polypropylène polyamine de suif (LILAMULS EM 30), 25 parties d'une solution aqueuse à 40% de sel potassique de l'acide N, N - di(hydroxy-2 éthyl) glycine et 67 parties d'une solution aqueuse à 30% d'un épaississant consistant en gomme arabique.

On préparait une phase aqueuse en incorporant 0,4 partie du mélange ainsi réalisé à 100 parties d'eau de ville et en ajoutant ensuite à la dispersion 0,1 partie d'acide chlorhydrique à 20°Bé.

L'émulsion était alors produite dans un émulseur dans lequel on introduisait, simultanément et séparément, 300 parties de la phase aqueuse préparée comme indiqué ci-dessus et portée à 45°C ainsi que 700 parties du liant bitume/polymère porté à 145°C.

L'émulsion cationique obtenue possédait des caractéristiques similaires à celles de l'émulsion cationique obtenue dans l'exemple 10 bien que sa viscosité fût plus élevée, à savoir supérieure à 110 centistokes.

La totalité du liant bitume/polymère était émulsionnée et la stabilité au stockage de l'émulsion produite est bonne.

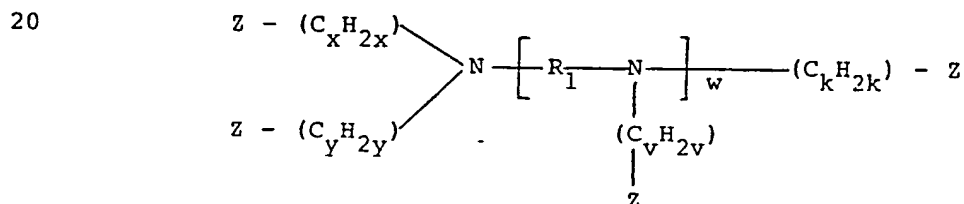
25

30

35

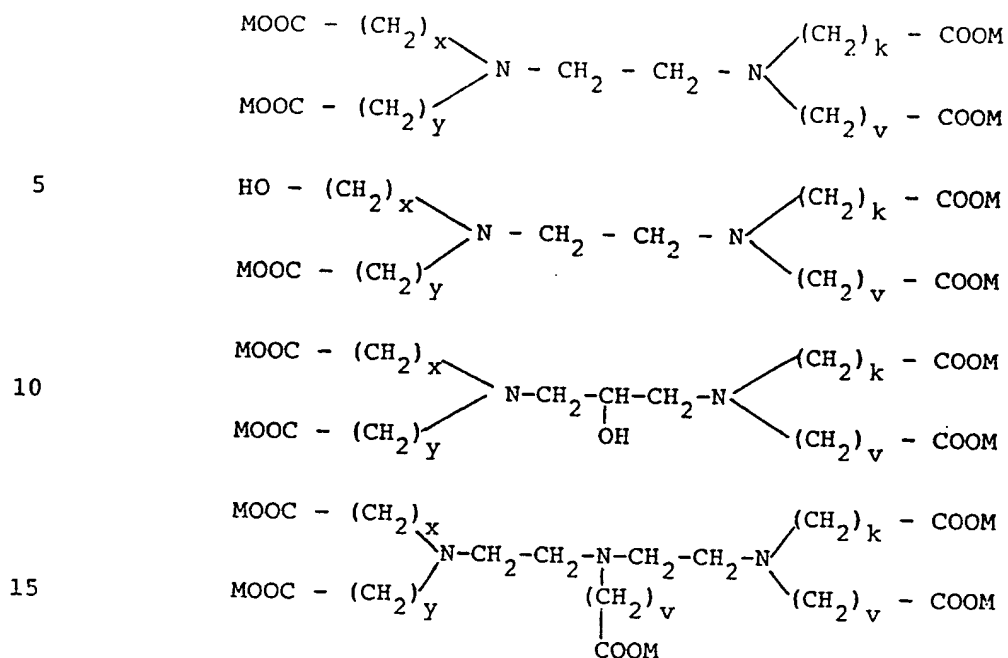
REVENDEICATIONS

- 1 - Emulsions cationiques de liants bitumineux du type bitume/polymère, qui sont formées d'une dispersion d'une phase organique consistant en le liant bitume/polymère dans une phase aqueuse renfermant un émulsifiant azoté cationique et un acide, ce dernier étant présent en quantité telle que le pH de la phase aqueuse ait une valeur comprise entre 3 et 9, et se caractérisent en ce que leur phase aqueuse renferme également un adjuvant consistant en au moins un sel hydrosoluble d'acide carboxylique azoté polyfonctionnel, qui possède, dans un intervalle de pH allant de 3 à 9, un pouvoir séquestrant vis à vis des ions métalliques équivalent à une fixation d'au moins 5 mg d'ions calcium par gramme de sel.
- 2 - Emulsions suivant la revendication 1, caractérisées en ce que le ou les sels d'acide carboxylique azoté polyfonctionnel constituant l'adjuvant répondent à la formule



- dans laquelle les Z, identiques ou différents, représentent un radical choisi parmi les radicaux - OH, - COOH et - COOM avec au moins un Z désignant un radical - COOM, les symboles x, y, v et k sont des nombres entiers, identiques ou différents, allant de 1 à 6, et de préférence de 1 à 4, w est un nombre prenant les valeurs entières de 0 à 3, R<sub>1</sub> est un radical divalent hydrocarbylène, en particulier alcoylène, en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>, et de préférence en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels, notamment groupements OH, et le symbole M, pouvant être différent d'un groupe Z à l'autre, représente un atome de métal alcalin, en particulier sodium ou potassium,





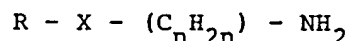
avec dans ces formules  $x$ ,  $y$ ,  $v$  et  $k$  désignant des nombres entiers, identiques ou différents, allant de 1 à 6, et de préférence de 1 à 4, et  $M$  à la signification donnée dans la revendication 2 et représente en particulier un atome de sodium ou de potassium ou un radical  $+ \text{NH}_3 - \text{NH}_2$

5 - Emulsions suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que la concentration de l'adjuvant carboxylé dans la phase aqueuse de l'émulsion représente 0,005% à 0,5% et de préférence 0,01% à 0,3% en poids de l'émulsion.

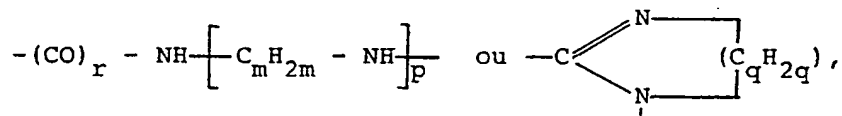
6 - Emulsions suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que l'émulsifiant azoté cationique présent dans l'émulsion consiste en un ou plusieurs agents émulsifiants azotés cationiques du type des monoamines grasses, des polyamines, des amidoamines, des amidopolyamines, des sels ou oxydes desdites amines et amidoamines, et des produits de

hréaction de ces composés avec l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène.

- 7 - Emulsions suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que l'émulsifiant azoté cationique présent dans l'émulsion consiste en un ou plusieurs agents émulsifiants azotés cationiques choisis parmi les monoamines grasses de formule  $R_6-NH_2$ , dans laquelle  $R_6$  représente un radical hydrocarboné gras et notamment un radical alcoyle ou alcényle en  $C_8$  à  $C_{22}$ , et les polyamines et amidopolyamines de formule :



- dans laquelle X représente un reste divalent ayant la formule



- R est un radical hydrocarbyle, notamment alcoyle ou alcényle, ayant jusqu'à 22 atomes de carbone et de préférence en  $C_8$  à  $C_{22}$ , m et n, identiques ou différents, sont des nombres entiers allant de 1 à 8, et de préférence de 1 à 6, p est un nombre prenant des valeurs entières de 0 à 6, et de préférence de 0 à 3, r est égal à 0 ou 1 et q est un nombre entier allant de 2 à 10 et de préférence de 2 à 4.

- 8 - Emulsions suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que l'émulsifiant azoté cationique présent dans l'émulsion est formé par l'association d'un ou plusieurs agents émulsifiants A choisis parmi les agents émulsifiants azotés cationiques du type monoamines, diamines, amidoamines, oxydes de telles amines ou amidoamines, produits de réaction de tels composés avec l'oxyde de propylène et/ou l'oxyde d'éthylène et sels d'ammonium quaternaires, avec un ou plusieurs agents émulsifiants B choisis parmi les agents émulsifiants

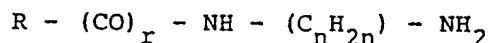


azotés cationiques possédant dans leur molécule au moins trois groupements fonctionnels choisis parmi les groupements amines et amides de telle sorte que l'un au moins desdits groupements fonctionnels soit un groupement amine.

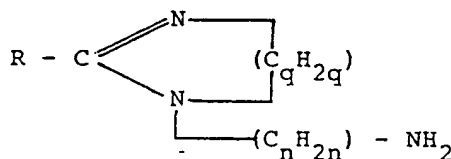
9 - Emulsions suivant la revendication 8, caractérisées en ce que le rapport de la quantité pondérale globale du ou des composés A à la quantité pondérale totale des composés A et B va de 5% à 95%.

10 - Emulsions suivant la revendication 8 ou 9, caractérisées en ce que les agents émulsifiants A sont choisis parmi :

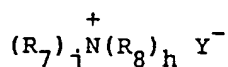
- les monoamines de formule  $R_6 - NH_2$ ,
- les diamines et amidoamines de formule



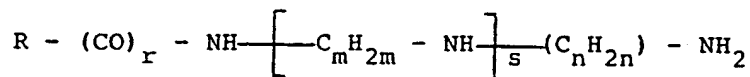
- les amines de formule



- les composés d'ammonium quaternaire de formule

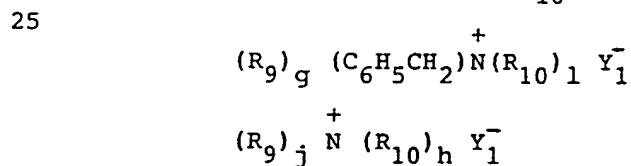
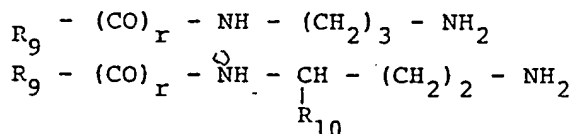


tandis que les agents émulsifiants B sont choisis parmi les polyamines et les amidopolyamines de formule



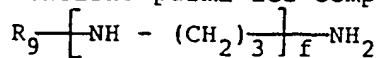
avec dans ces formules R représentant un radical hydrocarbyle, notamment alcoyle ou alcényle, ayant jusqu'à 22 atomes de carbone, de préférence en  $C_8$  à

- 5  $C_{22}$ , m et n, identiques ou différents, étant des nombres entiers allant de 1 à 8, de préférence de 1 à 6, r étant égal à 0 ou 1, q désignant un nombre entier allant de 2 à 10, de préférence de 2 à 4, s
- 10 représentant un nombre entier allant de 1 à 6, de préférence de 1 à 3, les  $R_7$ , identiques ou différents, désignant des radicaux hydrocarbyles, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements fonctionnels, en  $C_6$  à  $C_{22}$ , et notamment
- 15 des radicaux alcoyles ou alcényles en  $C_8$  à  $C_{22}$  ou un radical benzyle, les  $R_8$ , identiques ou différents, représentant des radicaux alcoyles ou hydroxyalcoyles en  $C_1$  à  $C_6$ ,  $Y^-$  désignant un anion d'un acide minéral, notamment un anion chlorure, ou d'un acide organique,
- 20 notamment un anion acétate ou formiate, h étant un nombre égal à (4 - j) et j représentant un nombre prenant les valeurs 1, 2 ou 3.
- 11 - Emulsions suivant la revendication 8 ou 9, caractérisées en ce que les agents émulsifiants A sont
- 20 choisis parmi les composés de formules

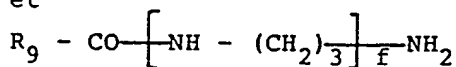


- 30 dans lesquelles  $R_9$  désigne un radical alcoyle ou alcényle en  $C_{12}$  à  $C_{22}$ , notamment stéaryle et/ou oléyle,  $R_{10}$  représente un radical alcoyle ou hydroxyalcoyle en  $C_1$  à  $C_3$ ,  $Y_1^-$  est un anion chlorure ou acétate, l est un nombre égal à (3 - g), g est un
- 35 nombre prenant les valeurs 1, 2 ou 3, r est égal à 0 ou 1, h est un nombre égal à (4 - j) et j désigne un nombre prenant les valeurs 1, 2 ou 3.

- 12 - Emulsions suivant l'une des revendications 8 à 11, caractérisées en ce que les agents émulsifiants B sont choisis parmi les composés de formules



et



dans lesquelles f désigne un nombre prenant les valeurs 2, 3, 4 ou 5 et  $R_9$  représente un radical alcoyle ou alcényle en  $C_{12}$  à  $C_{22}$ , notamment stéaryle et/ou oléyle.

10

- 13 - Emulsions suivant l'une des revendications 1 à 12, caractérisées en ce que la quantité totale d'émulsifiant azoté cationique dans l'émulsion représente 0,03% à 3%, et de préférence 0,06% à 2%, en poids de l'émulsion.

15

- 14 - Emulsions suivant l'une des revendications 1 à 13, caractérisées en ce que l'acide utilisé pour contrôler le pH de l'émulsion est un acide minéral, notamment chlorhydrique, nitrique ou phosphorique, ou un acide mono ou polycarboxylique saturé ou insaturé et éventuellement hydroxylé, notamment acétique, formique, oxalique et citrique.

20

- 15 - Emulsions suivant l'une des revendications 1 à 14, caractérisées en ce que le liant bitume/polymère est choisi dans le groupe consistant en bitumes modifiés par des polymères oléfiniques ou par des mélanges d'acides gras et d'alcools supérieurs et éventuellement greffés par des élastomères, des bitumes modifiés par le norbornène, des bitumes modifiés par des dihalogénopolybutadiènes servant de structure d'accueil à des copolymères séquencés et à des élastomères covulcanisables, des bitumes modifiés par des copolymères blocs styrène/butadiène, styrène/isoprène ou styrène/diène carboxylé, bitumes modifiés par des cires de polyéthylène, bitumes modifiés par des polymères acryliques élastomères, bitumes modifiés par des polymères du type alcool polyvinylique, polyamide, polyester ou polyuréthane,

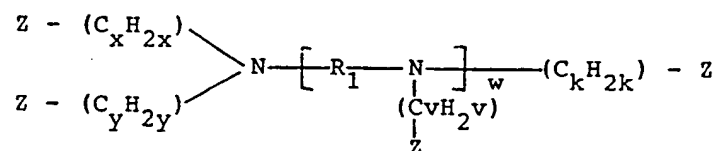
25

30

35

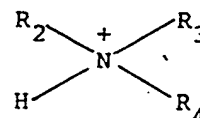
- bitumes modifiés par des copolymères d'oléfines ou d'oléfines et de monomères vinyliques, bitumes modifiés par des élastomères chlorés, bitumes modifiés par des polymères halogénés ou siliconés spéciaux, bitumes modifiés par l'emploi d'un mélange d'au moins deux polymères cités ci-dessus, compositions bitumineuses obtenues par mise en contact d'un bitume avec une solution-mère contenant un polymère, notamment un copolymère bloc styrène/diène conjugué, et du soufre ou un polysulfure ou encore un agent réactif, notamment un monomère vinylique, ainsi qu'une coupe pétrolière et/ou une huile de houille, et des mélanges de tels bitumes modifiés.
- 5 16 - Emulsions suivant l'une des revendications 1 à 15, caractérisées en ce qu'elles renferment encore dans leur phase aqueuse un agent épaississant consistant en un ou plusieurs composés organiques hydrosolubles susceptibles, dans un domaine de pH allant de 3 à 9, d'augmenter la viscosité de l'émulsion sans modifier la viscosité de la phase aqueuse seule.
- 10 17 - Emulsions suivant la revendication 16, caractérisées en ce que l'agent épaississant est une gomme naturelle hydrosoluble.
- 15 18 - Emulsions suivant la revendication 16, caractérisées en ce que l'agent épaississant est un polyuréthane hydrosoluble de faible masse moléculaire, et en particulier un polyuréthane de masse moléculaire inférieure à 20000 qui résulte de la réaction d'un polyisocyanate avec un polyesterpolyol ou un polyétherpolyol.
- 20 19 - Emulsions suivant l'une des revendications 16 à 18, caractérisées en ce que la quantité pondérale d'agent épaississant dans l'émulsion représente 5 à 30% du poids total de l'ensemble formé par l'émulsifiant azoté cationique, l'adjuvant et l'épaississant.
- 25 30 35

- 20 - Système émulsifiant cationique caractérisé en ce qu'il renferme un émulsifiant azoté cationique consistant en un ou plusieurs agents émulsifiants azotés cationiques et un adjuvant consistant en au moins un sel hydrosoluble d'acide carboxylique azoté polyfonctionnel, ou en l'acide précurseur dudit sel, ce sel possédant, dans un intervalle de pH allant de 3 à 9, un pouvoir séquestrant vis à vis des ions métalliques équivalent à une fixation d'au moins 5 mg d'ions calcium par gramme de sel.
- 21 - Système émulsifiant suivant la revendication 20, caractérisé en ce que le ou les sels d'acide carboxylique azoté polyfonctionnel constituant l'adjuvant répondent à la formule



- 20 dans laquelle les Z, identiques ou différents, représentent un radical choisi parmi les radicaux - OH, - COOH et - COOM avec au moins un Z désignant un radical - COOM, les symboles x, y, v et k sont des nombres entiers, identiques ou différents, allant de 1 à 6, et de préférence de 1 à 4, w est un nombre prenant les valeurs entières de 0 à 3, R<sub>1</sub> est un radical divalent hydrocarbylène, en particulier alcoylène, en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>, et de préférence en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels, notamment groupements OH, et le symbole M, pouvant être différent d'un groupe Z à l'autre, représente un atome de métal alcalin, en particulier sodium ou potassium, un radical

- 35 <sup>+</sup>  
-NH<sub>3</sub> - NH<sub>2</sub> ou un radical de formule

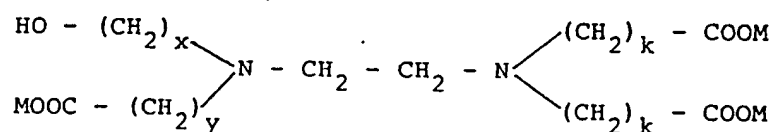
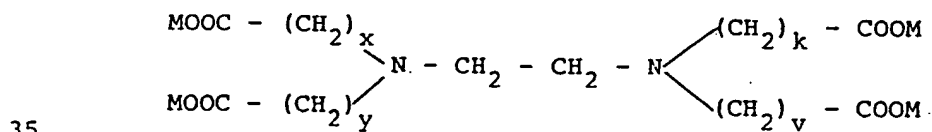
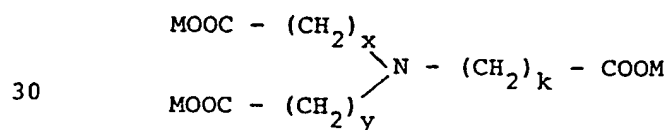
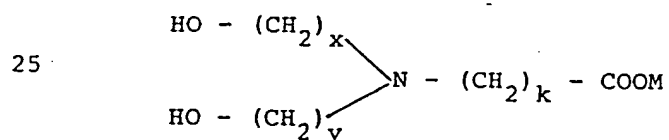


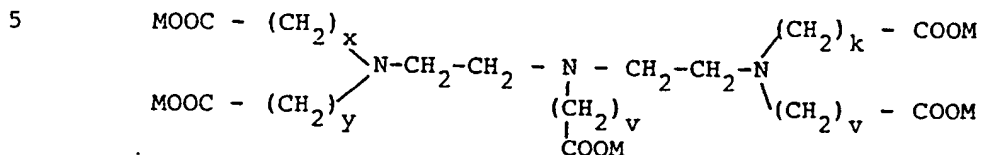
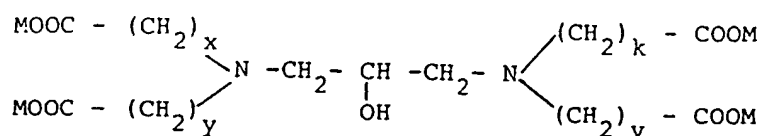
dans laquelle les symboles R<sub>2</sub> à R<sub>4</sub>, identiques ou

différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical organique, et en particulier un radical monovalent hydrocarbyle en  $C_1$  à  $C_8$ , de préférence en  $C_1$  à  $C_6$ , renfermant éventuellement un ou plusieurs groupements fonctionnels, et notamment un groupement OH, certains des radicaux  $R_2$  à  $R_4$  pouvant être réunis pour former un hétérocycle avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés.

22 - Système émulsifiant suivant la revendication 21, caractérisé en ce que les radicaux hydrocarbyles éventuellement substitués par des groupements fonctionnels que peuvent représenter les symboles  $R_2$  à  $R_4$  sont des radicaux alcoyles ou hydroxyalcoyles en  $C_1$  à  $C_8$  et de préférence en  $C_1$  à  $C_6$ , des radicaux cycloalcoyles en  $C_4$  à  $C_8$  ou des radicaux aromatiques en  $C_6$  à  $C_8$ , certains des radicaux  $R_2$  à  $R_4$  pouvant former un hétérocycle aromatique, notamment pyridinique, ou alicyclique, notamment pipéridinique, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés.

23 - Système émulsifiant suivant la revendication 21 ou 22, caractérisé en ce que le ou les sels d'acide carboxylique azoté polyfonctionnel constituant l'adjuvant répondent aux formules



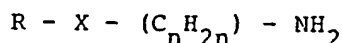


avec dans ces formules x, y, v et k désignant des nombres entiers, identiques ou différents, allant de 1 à 6, et de préférence de 1 à 4, et M a la signification donnée dans la revendication 21 et représente en particulier un atome de sodium ou de potassium ou un radical <sup>+</sup>

- NH<sub>3</sub> - NH<sub>2</sub>

- 24 - Système émulsifiant suivant l'une des revendications 20 à 23, caractérisé en ce que la quantité pondérale de l'émulsifiant azoté cationique représente 10 à 99%, et de préférence 25 à 90%, de la quantité pondérale totale d'émulsifiant et d'adjuvant.
- 25 - Système émulsifiant suivant l'une des revendications 20 à 24, caractérisé en ce que l'émulsifiant azoté cationique consiste en un ou plusieurs agents émulsifiants azotés cationiques du type des monoamines grasses, des polyamines, des amidoamines, des amidopolyamines, des sels ou oxydes desdites amines et amidoamines, et des produits de réaction de ces composés avec l'oxyde d'éthylène et/ou de propylène.
- 26 - Système émulsifiant suivant l'une des revendications 20 à 25, caractérisé en ce que l'émulsifiant azoté cationique consiste en un ou plusieurs agents émulsifiants azotés cationiques choisis parmi les monoamines grasses de formule R<sub>6</sub>-NH<sub>2</sub>, dans laquelle R<sub>6</sub> représente un radical hydrocarboné gras et notamment un radical alcoyle ou

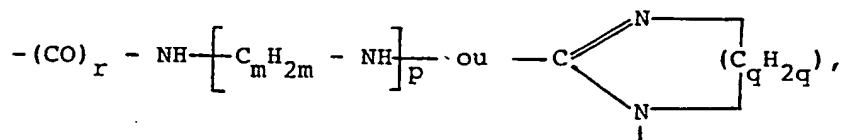
alcényle en  $C_8$  à  $C_{22}$ , et les polyamines et amidopolyamines de formule



5

dans laquelle X représente un reste divalent de formule

10



15

R est un radical hydrocarbyle, notamment alcoyle ou alcényle, ayant jusqu'à 22 atomes de carbone et de préférence en  $C_8$  à  $C_{22}$ , m et n, identiques ou différents, sont des nombres entiers allant de 1 à 8, et de préférence de 1 à 6, p est un nombre prenant des valeurs entières de 0 à 6, et de préférence de 0 à 3, r est égal à 0 ou 1 et q est un nombre entier allant de 2 à 10 et de préférence de 2 à 4.

20

27 - Système émulsifiant suivant l'une des revendications 20 à 24, caractérisé en ce que l'émulsifiant azoté cationique est formé par l'association d'un ou plusieurs agents émulsifiants A choisis parmi les agents émulsifiants azotés cationiques du type monoamines, diamines, amidoamines, oxyde de telles amines ou amidoamines, produits de réaction de tels composés avec l'oxyde d'éthylène et/ou de propylène et sels d'ammonium quaternaires, avec un ou plusieurs agents émulsifiants B choisis parmi les agents émulsifiants azotés cationiques possédant dans leur molécule au moins trois groupements fonctionnels choisis parmi les groupements amines et amides de telle sorte que l'un au moins desdits groupements fonctionnels soit un groupement amine.

25

30

35

28 - Système émulsifiant suivant la revendication 27, caractérisé en ce que le rapport de la quantité pondérale globale du ou des composés A à la quantité pondérale totale des composés A et B va de 5% à 95%.



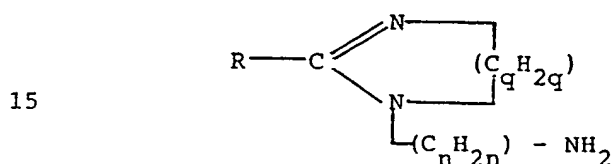
29 - Système émulsifiant suivant la revendication 27 ou 28, caractérisé en ce que les agents émulsifiants A sont choisis parmi

5 - les monoamines de formule  $R_6NH_2$ ,

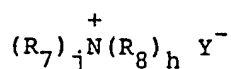
- les diamines et amidoamines de formule

$$R - (CO)_r - NH - (C_{nH_{2n}})_n - NH_2$$

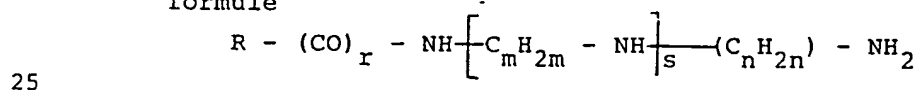
10 - les amines de formule



- les composés d'ammonium quaternaire de formule

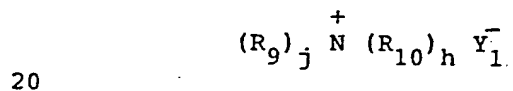
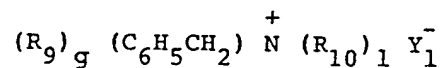
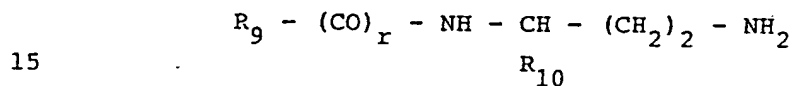
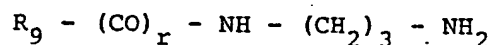


tandis que les agents émulsifiants B sont choisis parmi les polyamines et les amidopolyamines de formule



avec dans ces formules R représentant un radical hydrocarbyle, notamment alcoyle ou alcényle, ayant jusqu'à 22 atomes de carbone, de préférence en  $C_8$  à  $C_{22}$ , m et n, identiques ou différents, étant des nombres entiers allant de 1 à 8, de préférence de 1 à 6, r étant égal à 0 ou 1, q désignant un nombre entier allant de 2 à 10, de préférence de 2 à 4, s représentant un nombre entier allant de 1 à 6, de préférence de 1 à 3, les  $R_7$ , identiques ou différents, désignant des radicaux hydrocarbyles, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements fonctionnels, en  $C_6$  à  $C_{22}$ , et notamment des radicaux alcoyles ou alcényles en  $C_8$  à  $C_{22}$  ou un

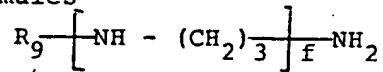
- radical benzyle, les  $R_8$ , identiques ou différents, représentant des radicaux alcoyles ou hydroxy-alcoyles en  $C_1$  à  $C_6$ ,  $Y^-$  désignant un anion d'un acide minéral, notamment un anion chlorure, ou
- 5 d'un acide organique, notamment un anion acétate ou formiate,  $h$  étant un nombre égal à  $(4 - j)$  et  $j$  représentant un nombre prenant les valeurs 1, 2 ou 3.
- 30 - Système émulsifiant suivant la revendication 27 ou 28, caractérisé en ce que les agents émulsifiants A
- 10 sont choisis parmi les composés de formules



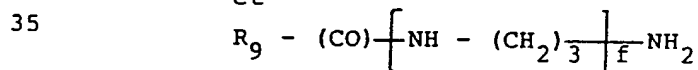
dans lesquelles  $R_9$  désigne un radical alcoyle ou alcényle en  $C_{12}$  à  $C_{22}$ , notamment stéaryle et/ou oléyle,  $R_{10}$  représente un radical alcoyle ou hydroxyalcoyle en  $C_1$  à  $C_3$ ,  $Y_1^-$  est un anion chlorure ou acétate,  $l$  est un nombre égal à  $(3-g)$ ,  $g$  est un nombre prenant les valeurs 1, 2 ou 3,  $r$  est égal à 0 ou 1,  $h$  est un nombre égal à  $(4 - j)$  et  $j$  désigne un nombre prenant les valeurs 1, 2 ou 3.

25

- 30 31 - Système émulsifiant suivant l'une des revendications 27 à 30, caractérisé en ce que les agents émulsifiants B sont choisis parmi les composés de formules



et



dans lesquelles f désigne un nombre prenant les valeurs 2, 3, 4 ou 5 et  $R_g$  représente un radical alcoyle ou alcényle en  $C_{12}$  à  $C_{22}$ , notamment stéaryle et/ou oléyle.

- 5     32 - Système émulsifiant suivant l'une des revendications 20 à 31, caractérisé en ce qu'il renferme également un agent épaississant consistant en un ou plusieurs composés organiques hydrosolubles susceptibles, dans un domaine de pH allant de 3 à 9, d'augmenter la viscosité d'une émulsion cationique de liant bitume/polymère sans modifier la viscosité de la phase aqueuse seule de ladite émulsion.
- 10     33 - Système émulsifiant suivant la revendication 32, caractérisé en ce que l'agent épaississant est une gomme naturelle hydrosoluble.
- 15     34 - Système émulsifiant suivant la revendication 32, caractérisé en ce que l'agent épaississant est un polyuréthane hydrosoluble de faible masse moléculaire, et en particulier un polyuréthane de masse moléculaire inférieure à 20 000 qui résulte de la réaction d'un polyisocyanate avec un polyester - polyol ou un polyétherpolyol.
- 20     35 - Système émulsifiant suivant l'une des revendications 32 à 34, caractérisé en ce que la quantité pondérale d'agent épaississant représente 5 à 30% du poids total de l'ensemble formé par l'émulsifiant azoté cationique, l'adjuvant carboxylé et l'épaississant.
- 25     36 - Application du système émulsifiant suivant l'une des revendications 20 à 35 à la préparation d'émulsions cationiques de liants bitumineux du type bitume/polymère suivant l'une des revendications 1 à 19.
- 30

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 86/00041

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup> According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC  Int.Cl. <sup>4</sup> : C 08 L 95/00 // C 08 K 5/17																				
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>  Minimum Documentation Searched <sup>7</sup> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%; border: none;">Classification System</td> <td style="border: none;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="border: none; padding-top: 10px;">Int.Cl.<sup>4</sup>:</td> <td style="border: none; padding-top: 10px;">C 08 L 95/00</td> </tr> </table> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>  			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl. <sup>4</sup> :	C 08 L 95/00														
Classification System	Classification Symbols																			
Int.Cl. <sup>4</sup> :	C 08 L 95/00																			
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>9</sup> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category <sup>9</sup></th> <th style="width: 60%;">Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup></th> <th style="width: 30%;">Relevant to Claim No. <sup>13</sup></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">Y  A</td> <td style="vertical-align: top;">FR, A, 1458754 (PHILLIPS) 10 November 1966, see page 13, abstract, points A 1,3,4  --</td> <td style="vertical-align: top;">1,13,14,20, 25-27</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">Y  A</td> <td style="vertical-align: top;">EP, A, 0080928 (ELF FRANCE) 8 June 1983, see claims  --</td> <td style="vertical-align: top;">1,13,14 15</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">FR, A, 2249915 (MOBIL OIL) 30 May 1975, see claims 1,2,4  --</td> <td style="vertical-align: top;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">FR, A, 2479019 (CECA) 2 October 1981</td> <td style="vertical-align: top;">6-8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">FR, A, 1576697 (KAS SOAP) 1 August 1969  -----</td> <td style="vertical-align: top;">6-8</td> </tr> </tbody> </table>			Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>	Y  A	FR, A, 1458754 (PHILLIPS) 10 November 1966, see page 13, abstract, points A 1,3,4  --	1,13,14,20, 25-27	Y  A	EP, A, 0080928 (ELF FRANCE) 8 June 1983, see claims  --	1,13,14 15	A	FR, A, 2249915 (MOBIL OIL) 30 May 1975, see claims 1,2,4  --	1	A	FR, A, 2479019 (CECA) 2 October 1981	6-8	A	FR, A, 1576697 (KAS SOAP) 1 August 1969  -----	6-8
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>																		
Y  A	FR, A, 1458754 (PHILLIPS) 10 November 1966, see page 13, abstract, points A 1,3,4  --	1,13,14,20, 25-27																		
Y  A	EP, A, 0080928 (ELF FRANCE) 8 June 1983, see claims  --	1,13,14 15																		
A	FR, A, 2249915 (MOBIL OIL) 30 May 1975, see claims 1,2,4  --	1																		
A	FR, A, 2479019 (CECA) 2 October 1981	6-8																		
A	FR, A, 1576697 (KAS SOAP) 1 August 1969  -----	6-8																		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p> </div> </div>																				
<b>IV. CERTIFICATION</b> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;">Date of the Actual Completion of the International Search</td> <td style="width: 50%; border: none;">Date of Mailing of this International Search Report</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">14 May 1986 (14.05.86)</td> <td style="border: none;">11 June 1986 (11.06.86)</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">International Searching Authority</td> <td style="border: none;">Signature of Authorized Officer</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">European Patent Office</td> <td style="border: none;"></td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	14 May 1986 (14.05.86)	11 June 1986 (11.06.86)	International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	European Patent Office											
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report																			
14 May 1986 (14.05.86)	11 June 1986 (11.06.86)																			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer																			
European Patent Office																				

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/FR 86/00041 (SA 12182)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 02/06/86

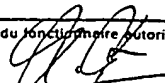
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A- 1458754		FR-A- 1458501 GB-A- 1123203 US-A- 3379013	
EP-A- 0080928	08/06/83	BE-A- 895150 FR-A- 2517317 JP-A- 58098364 AU-A- 9092482 CA-A- 1168952 US-A- 4576648	16/03/83 03/06/83 11/06/83 02/06/83 12/06/84 18/03/86
FR-A- 2249915	30/05/75	NL-A- 7414438 DE-A,C 2452454 AU-A- 7502674 GB-A- 1477528 CA-A- 1029152 JP-A- 50078621 AT-B- 362291	07/05/75 07/05/75 06/05/76 22/06/77 11/04/78 26/06/75 27/04/81
FR-A- 2479019	02/10/81	None	
FR-A- 1576697	01/08/69	GB-A- 1237275 DE-A,B,C 1769804 US-A- 3738852	30/06/71 22/07/71 12/06/73

For more details about this annex :  
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 86/00041

<b>I. CLASSEMENT DE L'INVENTION</b> (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB <sup>4</sup> : C 08 L 95/00 // C 08 K 5/17		
<b>II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ</b>		
Documentation minimale consultée <sup>8</sup>		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB <sup>4</sup>	C 08 L 95/00	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté <sup>9</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b> <sup>10</sup>		
Catégorie *	Identification des documents cités, <sup>11</sup> avec indication, si nécessaire, des passages pertinents <sup>12</sup>	N° des revendications visées <sup>13</sup>
Y	FR, A, 1458754 (PHILLIPS) 10 novembre 1966, voir page 13, résumé, points A 1,3,4	1, 13, 14
A	---	20, 25-27
Y	EP, A, 0080928 (ELF FRANCE) 8 juin 1983, voir revendications	1, 13, 14
A	---	15
A	FR, A, 2249915 (MOBIL OIL) 30 mai 1975, voir revendications 1,2,4	1
A	FR, A, 2479019 (CECA) 2 octobre 1981	6-8
A	FR, A, 1576697 (KAS SOAP) 1 août 1969	6-8
-----		
<p>* Catégories spéciales de documents cités: <sup>11</sup></p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date du dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date du dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date du dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« &amp; » document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
14 mai 1986	11 JUIN 1986	
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	Signature du fonctionnaire autorisé  L. ROSSI	

# ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF

A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO. PCT/FR 86/00041 (SA 12182)

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus. Lesdits membres sont ceux contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 02/06/86

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
FR-A- 1458754		FR-A- 1458501 GB-A- 1123203 US-A- 3379013	
EP-A- 0080928	08/06/83	BE-A- 895150 FR-A- 2517317 JP-A- 58098364 AU-A- 9092482 CA-A- 1168952 US-A- 4576648	16/03/83 03/06/83 11/06/83 02/06/83 12/06/84 18/03/86
FR-A- 2249915	30/05/75	NL-A- 7414438 DE-A,C 2452454 AU-A- 7502674 GB-A- 1477528 CA-A- 1029152 JP-A- 50078621 AT-B- 362291	07/05/75 07/05/75 06/05/76 22/06/77 11/04/78 26/06/75 27/04/81
FR-A- 2479019	02/10/81	Aucun	
FR-A- 1576697	01/08/69	GB-A- 1237275 DE-A,B,C 1769804 US-A- 3738852	30/06/71 22/07/71 12/06/73

Pour tout renseignement concernant cette annexe :  
voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82